



Investigation d'alliages à base de titane de types béta-métastables pour applications marines : cas particulier d'un winch innovant

Jennifer Dupuis

► To cite this version:

Jennifer Dupuis. Investigation d'alliages à base de titane de types béta-métastables pour applications marines : cas particulier d'un winch innovant. Matériaux. INSA de Rennes, 2014. Français. NNT : 2014ISAR0028 . tel-01138462

HAL Id: tel-01138462

<https://theses.hal.science/tel-01138462>

Submitted on 2 Apr 2015

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Résumé

Les alliages de titane sont utilisés dans de nombreux domaines tels que l'aéronautique et l'aérospatial, l'industrie automobile, les plateformes off-shore et d'autres applications telles que le biomédical et l'environnement marin. Le choix d'utiliser des alliages de titane repose sur le fait que ces alliages disposent d'un excellent ratio entre la résistance mécanique et la densité ainsi qu'une excellente résistance à la corrosion.

Afin d'être employés pour une application marine telle que celle d'un winch innovant, nous avons choisi de travailler sur trois nuances d'alliages de titane β -métastables que sont les alliages Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si et Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. Le milieu marin est une atmosphère qui expose les matériaux à des conditions telles qu'elles peuvent générer leur destruction. Divers moyens de dégradation existent. Il était donc intéressant d'évaluer la résistance à la corrosion de ces alliages et de chercher à les protéger contre la corrosion. Le cœur de cette étude repose sur la sélection des alliages de titane susceptibles de répondre au cahier des charges du winch innovant.

Des traitements thermomécaniques ont d'abord été définis, puis les alliages ont été caractérisés métallurgiquement et mécaniquement. Ces caractérisations ont permis de connaître les propriétés mécaniques des alliages et de sélectionner les alliages potentiellement employables au sein du winch. Puis des essais de corrosion galvaniques ont été menés via la mesure de différences de potentiel entre les alliages de titane traités et d'autres matériaux susceptibles d'être employés au sein du winch tels que des aciers inoxydables, des alliages d'aluminium et des laiton au plomb.

Puis, afin d'évaluer le comportement en corrosion marine du film passif des alliages de titane, des essais de corrosion électrochimiques ont été faits à l'aide d'un dispositif à trois électrodes dans des électrolytes de type chlorure de sodium et eau de mer naturelle. Ainsi des mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique ont été menées.

Le point faible des alliages de titane est le comportement en frottement. Dans ce cas, afin de réduire le coefficient de frottement de ces alliages, il est souvent nécessaire d'effectuer un traitement de surface. Dans cette étude, un traitement thermochimique de nitruration gazeuse a donc été fait sur l'alliage de titane le plus récemment développé parmi les nuances étudiées à savoir le Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. Cet alliage ainsi traité a été caractérisé de façon identique aux alliages traités thermomécaniquement.

L'ensemble des essais menés au cours de cette thèse ont permis de déterminer quels alliages de titane parmi ceux étudiés seraient les plus susceptibles d'être employés au sein du winch innovant.

Abstract

Titanium alloys are used in numerous fields as aerospace industry, automotive industry, off-shore industry, and, in several applications such as medical and marine applications. This is due to their good properties like high mechanical strength, low density and excellent corrosion resistance.

In order to be used for an innovating winch and so in a marine environment, we have chosen to study three β -metastable titanium alloys which are Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si and Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. In marine environment, materials are exposed to tough conditions which can generate their destruction. Several modes of degradation exist. It is so interesting to evaluate the corrosion resistance of these alloys and to search their best corrosion protection. So, the heart of the study is to select titanium alloys to meet the specifications of the innovating winch.

At first, we defined thermomechanical treatments for those titanium alloys and then these materials were characterized to know their mechanical and metallurgical properties. These tests allowed us to have a well knowledge of mechanical properties of these alloys and to choose which alloys can be employed in a winch. Then, galvanic corrosion tests were made in nitric acid, sodium chloride and sodium hydroxide. We measured potential differences between our treated titanium alloys and other materials which may be used in a winch such as stainless steels, aluminum alloys and leaded brass.

Then, in order to evaluate the behavior of the passive film in marine environment of titanium alloys, electrochemical corrosion tests were conducted using a three-electrode method in sodium chloride and natural seawater electrolytes. So, free potential and cyclic voltammetry measurements were conducted.

The flaw of titanium alloys is their low friction coefficient. So in order to improve the coefficient of friction of titanium alloys it is useful to do a surface treatment. In this study, a gaseous nitriding thermochemical treatment was done for the most recent developed alloy among the three studied nuances, which is Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr. Then this treated alloy was characterized too similarly to the three thermomechanical treated titanium alloys.

All of tests we led allowed us to know which titanium alloys with which thermomechanical and surface treatments may be used for the innovating winch.

Thèse

2014

Jennifer DUPUIS



THESE INSA Rennes
sous le sceau de l'Université européenne de Bretagne
pour obtenir le titre de
DOCTEUR DE L'INSA DE RENNES
Spécialité : Science des Matériaux

présentée par
Jennifer Dupuis
ECOLE DOCTORALE : SDLM
LABORATOIRE : ISCR / CM

Investigation d'alliages à base de titane de types β -métastables pour applications marines : cas particulier d'un winch innovant

Michel Chenon
Chef d'entreprise - PONTOS / Membre invité

Thèse soutenue le **09.12.2014**
devant le jury composé de :

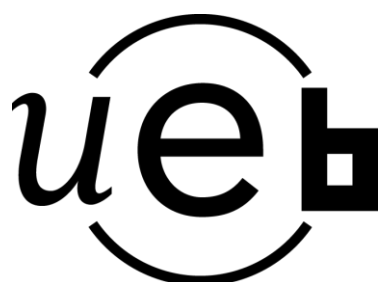
Pascal Paillard
Professeur- Polytech' Nantes / Président
Denis Najjar
Professeur –Ecole Centrale de Lille / Rapporteur
Charles Coughon
Chargé de Recherche CNRS HDR – Université d'Angers / Rapporteur
Florence Razan
Maître de Conférences – ENS Rennes / Co-encadrante de Thèse
Sylvain Faure
Ingénieur de Recherche – ENS Rennes / Co-encadrant de Thèse
Thierry Gloriant
Professeur – INSA de Rennes / Directeur de thèse



N° d'ordre : 14ISAR 37 / D14 - 37
Institut National des Sciences Appliquées de Rennes
20, Avenue des Buttes de Coësmes • CS 70839 • F-35708 Rennes Cedex 7
Tel : 02 23 23 82 00 - Fax : 02 23 23 83 96

Investigation d'alliages à base de titane de types β -métastables pour applications marines : cas particulier d'un winch innovant

Jennifer Dupuis



En partenariat avec



école
normale
supérieure



Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société PONTOS au sein du laboratoire SCR/CM de l'INSA de Rennes (UMR CNRS 6226). Je tiens donc à remercier Michel CHENON, chef de l'entreprise PONTOS, et Thierry GLORANT, professeur à l'INSA de Rennes, pour avoir créé et m'avoir permis de réaliser cette thèse passionnante. Grâce à eux, j'ai pu faire de la recherche dans un domaine dans lequel je voulais être.

Je remercie également Sylvain FAURE de l'ENS Rennes, co-encadrant, toujours présent pour avoir travaillé en équipe avec moi, principalement sur la partie essais de corrosion électrochimique, dans la joie et la bonne humeur. Je remercie aussi Florence RAZAN de l'ENS Rennes, co-encadrante, pour avoir contribué également à ce travail. Je suis très heureuse d'avoir travaillé avec ces personnes qui m'ont apporté beaucoup y compris sur le champ personnel.

Je remercie également Denis NAJJAR, professeur à l'Ecole Centrale de Lille, et Charles COUGNON, Chargé de Recherche CNRS à l'Université d'Angers pour avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Et je remercie Pascal PAILLARD, pour avoir accepté d'être examinateur.

Merci à l'équipe PONTOS pour les échanges que nous avons eu : Arnaud CHANCIBOT, Kévin FESTOCQ, Xavier DUMAS et Jérémy BEUCHER. C'était un plaisir de vous voir à PONTOS.

Je remercie également l'équipe SCR/CM pour leur participation et conseils au cours de la thèse : Doina GORDIN, Philippe CASTANY, Marilyne CORNEN, Isabelle THIBON, Denis LAILLE et Sandrine GEFFROY. Mes remerciements également aux doctorants Cécile FIZANNE-MICHEL, Yang YANG, Andry RAMAROLAHY et Lorène HERAUD pour leur sympathie et leur contribution à la bonne ambiance au laboratoire. Je remercie aussi Nadine BRIE pour sa bonne humeur et la gestion administrative notamment lors des départs en congrès national et international.

Je remercie l'ensemble de l'équipe du centre commun de mécanique de l'INSA de Rennes pour avoir découpé et usiné les alliages de titane sous diverses formes pour que je puisse travailler dessus, mais également pour leur sourire et donc les agréables échanges que nous avons eu. Je remercie Patrick WEBER, Laurent GREGOIRE, Florian JOUAULT, Christian BAGLIN et Jean-Pierre HAMON. Je remercie également le laboratoire LaMAUR (ERL CNRS 6274), en particulier Laurent BLANCHARD et Hervé ORAIN pour la découpe jet d'eau 5 axes d'un disque de titane, qui m'ont facilité le prélèvement de barres d'alliages.

Merci aussi à l'équipe du Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse (C.M.E.B.A.) de l'Université de Rennes 1 pour leur investissement lors de

l'utilisation du MEB. Je remercie notamment Isabelle PERON, Joseph LE LANNIC, Loïc JOANNY et Francis GOUTTEFANGEAS. De la même façon, je remercie l'ECAM Rennes pour avoir participé également à la réalisation d'images MEB et d'analyses de composition chimique.

Je remercie également l'équipe électrochimie à l'Université de Rennes 1 et en particulier Didier FLONER pour ses conseils, son aide et sa gentillesse.

Je tiens à remercier Yvon MILLET, R&D TIMET Savoie, pour les échanges techniques que nous avons eu et les connaissances qu'il m'a apportées sur les alliages de titane que TIMET Savoie nous a fournis.

Je remercie également mon conjoint, ma famille et mes ami(e)s pour m'avoir soutenue tout au long de la thèse, thèse que je vous dédie tout particulièrement.

« Cela semble toujours impossible, jusqu'à ce qu'on le fasse. »

Nelson Mandela

**TABLE DES MATIERES : ALLIAGES DE TITANE POUR
APPLICATIONS MARINES : CAS D'UN WINCH INNOVANT**

| | |
|---|----|
| Introduction générale | 1 |
| CHAPITRE I – ETAT DE L'ART | 3 |
| 1 Etat de l'art des winches traditionnels | 5 |
| 1.1 Winch : Généralités | 5 |
| 1.2 Etude des alliages employés par la concurrence | 7 |
| 2 Le winch innovant de PONTOS et ses contraintes | 14 |
| 2.1 Innovation | 14 |
| 2.2 Contraintes mécaniques et environnementales | 15 |
| 2.2.1 Contraintes mécaniques | 15 |
| 2.2.2 Contraintes environnementales | 16 |
| 2.3 Choix des matériaux | 16 |
| 2.4 Le titane pur | 17 |
| 2.5 Les alliages de titane | 20 |
| 2.5.1 Les alliages α | 23 |
| 2.5.2 Les alliages $\alpha+\beta$ | 23 |
| 2.5.3 Les alliages β | 24 |
| 2.6 La microstructure et les différentes phases dans les alliages de titane | 25 |
| 2.6.1 Intérêt du contrôle de la microstructure | 25 |
| 2.6.2 Les phases martensitiques α' et α'' | 26 |
| 2.6.3 La phase ω | 27 |
| 3 Corrosion marine, généralités et cas du titane et de ses alliages | 29 |
| 3.1 Corrosion en atmosphère marine | 29 |
| 3.2 Différents types de corrosion possibles | 29 |
| 3.3 Corrosion du titane et de ses alliages | 32 |
| 4 Traitement de surface par nitruration gazeuse | 35 |
| 5 Les alliages de titane étudiés : Etude bibliographique | 37 |
| 5.1 TIMETAL LOW COST BETA (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al) | 37 |
| 5.2 TIMETAL21S (Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si) | 38 |
| 5.3 TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr) | 39 |

TABLE DES MATIERES : ALLIAGES DE TITANE POUR APPLICATIONS MARINES : CAS D'UN WINCH
INNOVANT

| | |
|---|----|
| CHAPITRE II – MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES | 42 |
| 1 Etat initial des échantillons..... | 44 |
| 2 Traitements thermomécaniques | 44 |
| 2.1 Principe du four de trempe..... | 44 |
| 2.2 Laminage..... | 45 |
| 2.3 Mise en forme des échantillons | 46 |
| 2.4 Four de trempe : traitement de recristallisation..... | 47 |
| 2.5 Traitement de revenu | 47 |
| 3 Préparation des échantillons | 48 |
| 4 Caractérisation des alliages de titane | 49 |
| 4.1 Etude des phases : diffraction des rayons X..... | 49 |
| 4.2 Révélation de la microstructure et observations | 50 |
| 4.2.1 Microscopie optique | 50 |
| 4.2.2 Microscope électronique à balayage et analyse chimique EDS. | 51 |
| 4.2.3 Microscope électronique en transmission (MET) | 52 |
| 4.2.4 Microscopie à force atomique (AFM) | 54 |
| 4.3 Duretés | 56 |
| 4.3.1 Microduretés Vickers | 56 |
| 4.3.2 Nanoindentation..... | 57 |
| 4.4 Essais de traction..... | 60 |
| 4.5 Rugosimétrie | 62 |
| 5 Analyses physico-chimiques : mesures électrochimiques..... | 65 |
| 5.1 Dispositif trois électrodes | 65 |
| 5.1.1 Mesure de potentiel libre : OCP | 67 |
| 5.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique..... | 69 |
| 5.1.3 Protocole de préparation des échantillons, programme et paramètres utilisés par échantillon et électrolyte | 71 |
| 5.2 Corrosion galvanique..... | 72 |
| 6 Traitement de surface : Nitruration | 73 |
| 7 Conclusion | 74 |

TABLE DES MATIERES : ALLIAGES DE TITANE POUR APPLICATIONS MARINES : CAS D'UN WINCH
INNOVANT

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE III – CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALE ET MECANIQUES..... | 76 |
| Introduction..... | 78 |
| 1 Matériaux concurrents | 79 |
| 2 Microanalyse EDS des alliages de titane étudiés | 80 |
| 2.1 TIMETAL LCB: Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al | 80 |
| 2.2 TIMETAL 21S: Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si | 81 |
| 2.3 TIMETAL 555: Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe | 82 |
| 2.4 Conclusion..... | 82 |
| 3 Traitements thermomécaniques (TTM) | 83 |
| 3.1 TTM pour les trois nuances d'alliages étudiées | 83 |
| 3.2 TTM supplémentaire pour l'alliage TIMETAL 555 | 84 |
| 3.3 Conclusion sur les traitements thermomécaniques..... | 84 |
| 4 Caractérisation des microstructures | 85 |
| 4.1 Analyse de diffraction des rayons X | 85 |
| 4.1.1 Etat recristallisé-trempé..... | 85 |
| 4.1.2 Etat trempé et revenu..... | 87 |
| 4.1.3 Traitement thermique supplémentaire du TIMETAL 555 | 89 |
| 4.2 Microstructures observées au MEB | 91 |
| 4.2.1 TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu | 92 |
| 4.2.2 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu | 94 |
| 4.2.3 TIMETAL 555..... | 95 |
| 4.2.4 Conclusion sur les microstructures..... | 98 |
| 4.3 Microstructures observées au MET..... | 98 |
| 4.3.1 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu | 98 |
| 4.3.2 TIMETAL 555..... | 99 |
| 5 Caractérisations mécaniques..... | 103 |
| 5.1 Microduretés Vickers..... | 103 |
| 5.2 Essais de traction | 103 |
| 5.2.1 TIMETAL LCB | 104 |
| 5.2.2 TIMETAL 21S | 106 |
| 5.2.3 TIMETAL 555..... | 109 |
| Synthèse et conclusion | 113 |

TABLE DES MATIERES : ALLIAGES DE TITANE POUR APPLICATIONS MARINES : CAS D'UN WINCH
INNOVANT

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE IV – ETUDE DE LA CORROSION GALVANIQUE ET ELECTROCHIMIQUE | 116 |
| Introduction..... | 118 |
| 1 Etude de la corrosion galvanique..... | 122 |
| 1.1 Rappels..... | 122 |
| 1.2 Résultats | 123 |
| 1.2.1 Electrolyte en milieu acide 0,5 M HNO ₃ (pH=1,33)..... | 126 |
| 1.2.2 Electrolyte en milieu neutre NaCl 3% (pH = 7,68) | 129 |
| 1.2.3 Electrolyte en milieu basique 5M NaOH (pH=12,22) | 132 |
| 1.3 Synthèse..... | 134 |
| 2 Caractérisation électrochimique..... | 136 |
| 2.1 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V) .. | 137 |
| 2.1.1 Mesures de potentiel libre | 137 |
| 2.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 139 |
| 2.1.3 Observation de la surface après essais | 142 |
| 2.2 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V) | 144 |
| 2.2.1 Mesures de potentiels libres | 144 |
| 2.2.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 146 |
| 2.3 Synthèse des résultats des mesures électrochimiques | 149 |
| Synthèse et conclusion | 150 |
| CHAPITRE V – TRAITEMENT DE SURFACE: NITRURATION GAZEUSE..... | 152 |
| Introduction..... | 154 |
| 1 Protocole thermomécanique..... | 155 |
| 2 Caractérisation de la microstructure | 156 |
| 2.1 DRX | 156 |
| 2.2 Rugosités de surface | 158 |
| 2.3 Microstructure | 159 |
| 3 Caractérisation mécanique : Nanoduretés..... | 161 |
| 4 Etude de la corrosion galvanique..... | 162 |
| 4.1 Electrolyte 0,5 M HNO ₃ (pH=1,33)..... | 163 |
| 4.2 Electrolyte NaCl 3% (pH = 7,68) | 164 |

TABLE DES MATIERES : ALLIAGES DE TITANE POUR APPLICATIONS MARINES : CAS D'UN WINCH
INNOVANT

| | | |
|-------|---|-----|
| 4.3 | Electrolyte 5M NaOH (pH=12,22) | 166 |
| 4.4 | Synthèse..... | 168 |
| 5 | Caractérisation électrochimique..... | 169 |
| 5.1 | Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V) .. | 169 |
| 5.1.1 | Mesure de potentiel libre..... | 169 |
| 5.1.2 | Mesure de voltammétrie cyclique | 170 |
| 5.1.3 | Observation de la surface après essais | 171 |
| 5.2 | Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V) 173 | |
| 5.2.1 | Mesure de potentiel libre..... | 173 |
| 5.2.2 | Mesure de voltammétrie cyclique | 174 |
| | Synthèse et conclusion | 177 |
| | CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES | 180 |
| | Lexique des abréviations employées | 187 |
| | BIBLIOGRAPHIE..... | 189 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 1. Manœuvre d'un cabestan autrefois (Pearson Scott Foresman). | 5 |
| Figure 2. Winch standard PONTOS. | 6 |
| Figure 3. Vue en coupe d'un Winch standard 40 de PONTOS. | 7 |
| Figure 4. Diffractogramme RX réalisé sur le cliquet Y. | 10 |
| Figure 5. Diffractogramme de fibres en 316L d'épaisseurs 75 μm avant traitement thermique [Shyr, 2010]. | 11 |
| Figure 6. Diffractogramme 17.4PH sous deux traitements thermiques différents (Avec $R_a=\gamma$ et $M=\alpha'$) [Wang, 2006]. | 11 |
| Figure 7: Technologie modulable, pièces ciblées dans le cadre de cette thèse. | 16 |
| Figure 8. Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur [Burgers, 1934; Settefrati, 2012]. | 17 |
| Figure 9. Cristallographie du titane pur [Combres, 2013]. | 19 |
| Figure 10. Diagramme $A_{eq}\%mass = f(M_{oeq}\%mass)$ (TNA : Titane non allié) [Combres, 1997]. ... | 22 |
| Figure 11. Diagramme pseudo-binaire d'équilibre représentant schématiquement la classification des alliages de titane avec les phases obtenues par trempe [Combres, 2013 ; Pionnier, 1997 ; Abdel-Hady Gepreel, 2013]. | 24 |
| Figure 12. Diagramme de Pourbaix de TiO_2 , H_2O à 25°C [Millet, 2012]. | 33 |
| Figure 13. Four de trempe. | 45 |
| Figure 14. Laminoir Joliot Paris. | 46 |
| Figure 15. Tronçonneuse de précision STRUERS. | 47 |
| Figure 16. Four de revenu utilisé. | 48 |
| Figure 17. Polisseuse Automatique STRUERS Rotopol-11. | 48 |
| Figure 18. Surface d'un échantillon de titane LCB après polissage miroir vue au microscope Leica en lumière polarisée (Gx200). | 49 |
| Figure 19. Diffractomètre Philips PW3710. | 50 |
| Figure 20. Microscopes optiques : Olympus (à gauche), Leica (à droite). | 51 |
| Figure 21. Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM 6400. | 51 |
| Figure 22. Microscope Electronique de Transmission, type JEOL JEM-2100. | 53 |
| Figure 23. Plateforme CSM Instrument couplant AFM et nanoindentation. | 54 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 24. Schéma de la détection par interférométrie (documentation technique de l'AFM). | 55 |
| Figure 25. Représentation schématique d'une empreinte de dureté Vickers. | 56 |
| Figure 26. Microduromètre Mitutoyo..... | 57 |
| Figure 27. Profil d'un indenteur Berkovich. | 57 |
| Figure 28. Indentation simple décrivant la géométrie de la surface du matériau selon une force appliquée (perpendiculairement)..... | 59 |
| Figure 29. Schéma d'une courbe charge-déplacement obtenue lors d'un essai de nanoindentation. . | 59 |
| Figure 30 : Observation d'une empreinte de nanoindentation réalisée avec une pointe Berkovich à l'AFM d'un alliage de titane nitruré..... | 60 |
| Figure 31. Machine de traction INSTRON 336..... | 61 |
| Figure 32. Forme et dimensions des éprouvettes de traction utilisées..... | 61 |
| Figure 33. Représentation schématique d'une courbe de traction conventionnelle..... | 62 |
| Figure 34. Profilomètre KLA tencor – Alpha Step IQ..... | 63 |
| Figure 35. Schéma d'un profil de rugosité. | 64 |
| Figure 36. Schéma du montage trois électrodes. | 66 |
| Figure 37. Schéma représentatif du fonctionnement du potentiostat VoltaLab PGZ100 Radiometer Analysis. | 66 |
| Figure 38. Pénestin, lieu de prélèvement de l'eau de mer. | 67 |
| Figure 39. Ti-5553 nitruré, NaCl 3%, mesure d'OCP. | 68 |
| Figure 40. Ti-5553 recristallisé-trempé, NaCl 3%, mesure d'OCP avant mesure en voltammétrie..... | 69 |
| Figure 41. Ti-5553 nitruré, NaCl 3%, mesure de voltammétrie cyclique. | 70 |
| Figure 42. Voltammétrie cyclique pour un alliage de titane Ti-20Mo dans une solution physiologique de Ringer (8,61g/L NaCl + 0,49 g/L CaCl ₂ + 0,30 g/L KCl) à différentes vitesses de balayage [Oliveira, 2007]. | 70 |
| Figure 43. Matériel utilisé pour évaluer la corrosion galvanique..... | 72 |
| Figure 44. Four de nitruration. | 73 |
| Figure 45. Analyse chimique EDS de l'alliage TIMETAL LCB à l'état brut de réception. | 80 |
| Figure 46. Analyse chimique EDS de l'alliage TIMETAL 21S à l'état brut de réception. | 81 |
| Figure 47. Analyse chimique de l'alliage TIMETAL 555 à l'état brut de réception. | 82 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| Figure 48. Traitement thermomécanique effectué sur les alliages de titane β -métastables étudiés... | 83 |
| Figure 49. Traitement thermomécanique supplémentaire effectué sur l'alliage TIMETAL 555. | 84 |
| Figure 50. Diffractogrammes X des alliages de titane β -métastables étudiés à l'état recristallisé-trempé..... | 86 |
| Figure 51. Diffractogrammes DRX des alliages de titane β -métastables étudiés à l'état trempé et revenu. | 88 |
| Figure 52. Diffractogrammes de l'alliage de titane β -métastable TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu et à l'état de revenu sans trempé. | 90 |
| Figure 53. Observation au MEB de la microstructure de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu. | 92 |
| Figure 54. Observation au MEB de la microstructure aux points triples et joints de grains de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu. | 93 |
| Figure 55. Observation macroscopique au MEB de la microstructure équiaxe de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu. | 94 |
| Figure 56. Observation au MEB de la microstructure aux points triples de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu. | 94 |
| Figure 57. Observation macroscopique de la microstructure équiaxe au MEB du TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu. | 95 |
| Figure 58. Observation au MEB de la microstructure aux joints de grains de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu. | 96 |
| Figure 59. Observation de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempé. | 97 |
| Figure 60. Observation au MEB de la microstructure $\alpha+\beta$ de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempé. | 97 |
| Figure 61. Observation au MET de la microstructure du TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu. | 98 |
| Figure 62. Clichés de diffraction au MET de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu pour les phases α (gauche) et β (droite). | 99 |
| Figure 63. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 trempé-revenu. | 100 |
| Figure 64. Clichés de diffraction au MET de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé-revenu pour les phases β (gauche) et α (droite). | 100 |
| Figure 65. Observation au MET de la microstructure du TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempé. | 101 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|--|-----|
| Figure 66. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe..... | 102 |
| Figure 67. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe..... | 102 |
| Figure 68. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL LCB à l'état recristallisé-trempé..... | 104 |
| Figure 69. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé-revenu. | 105 |
| Figure 70. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 21S à l'état recristallisé-trempé.... | 107 |
| Figure 71. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 21S à l'état trempé-revenu..... | 108 |
| Figure 72. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 555 à l'état recristallisé-trempé.... | 109 |
| Figure 73. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé-revenu. | 110 |
| Figure 74. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe..... | 111 |
| Figure 75. Schéma d'une électrode mixte [Landolt, 2003]. | 118 |
| Figure 76. A gauche : Réseau quadratique ou tétragonal avec représentation des axes directs d'ordre 4 (A4) et 2 (A2) ; A droite : Réseau orthorhombique avec représentation des axes directs d'ordre 2 (A2). [Esnouf, 2011] | 119 |
| Figure 77. Schéma représentatif d'un alliage de titane placé dans un électrolyte. | 119 |
| Figure 78. Réactions partielles cathodique et anodique à l'interface métal/électrolyte [Landolt, 2003]. | 120 |
| Figure 79. Schéma de la corrosion galvanique [Landolt, 2003]. | 122 |
| Figure 80. Règle du gamma prévoyant le sens d'une réaction d'oxydo-réduction. L'oxydant 1 et le réducteur 1 forment un couple redox 1 de potentiel E_{10} ; l'oxydant 2 et le réducteur 2 forment un couple redox 2 de potentiel E_{20} . On a $E_{10} > E_{20}$ | 124 |
| Figure 81. Série galvanique de divers métaux dans l'eau de mer ($2,4 < v < 4 \text{ m/s}$, $5 < T < 30^\circ$) selon leur valeur de potentiel électrochimique [Millet, 2012]. | 125 |
| Figure 82. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution HNO_3 au pH=1,33..... | 127 |
| Figure 83. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans HNO_3 (pH=1,33). | 129 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|--|-----|
| Figure 84. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaCl au pH=7,68. | 130 |
| Figure 85. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans NaCl 3% (pH=7,68). | 132 |
| Figure 86. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaOH au pH=12,22. | 133 |
| Figure 87. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans NaOH (pH=12,22). | 134 |
| Figure 88. Mesures de potentiel libre des alliages de titane β -métastables étudiés dans NaCl 3%. .. | 138 |
| Figure 89. Mesures des potentiels libres initiaux et finaux avant mesure de voltammétrie cyclique étendue à 8V. | 139 |
| Figure 90. Mesure de voltammétrie cyclique (8V) de l'alliage Ti-5553 recristallisé-trempé dans NaCl 3%. | 139 |
| Figure 91. Mesure de voltammétrie cyclique (8V) de l'alliage Ti-5553 trempé-revenu dans NaCl 3%. | 140 |
| Figure 92. Classement des vitesses de formation du film passif des alliages de titane étudiés dans NaCl 3%. | 141 |
| Figure 93. Rugosités de surface des échantillons avant essais de corrosion. | 144 |
| Figure 94. Mesures de potentiels libres dans NaCl 3% avant mesure de voltammétrie cyclique. | 145 |
| Figure 95. Mesures de potentiels libres dans l'eau de mer avant mesure de voltammétrie cyclique. | 146 |
| Figure 96. Voltammétrie cyclique du TIMETAL 555 revenu sans trempé dans l'eau de mer naturelle. | 147 |
| Figure 97. Nituration gazeuse effectuée sur l'alliage Ti-5553 (référencé traitement N1). | 155 |
| Figure 98. Nituration gazeuse effectuée sur l'alliage Ti-5553 (référencé traitement N2). | 155 |
| Figure 99. Diffractogramme de l'alliage TIMETAL 555 nitruré à 940°C/6h sous azote. | 157 |
| Figure 100. Diffractogramme de l'alliage TIMETAL 555 nitruré à 940°C/4h suivi d'un maintien à 550°C/1h sous azote. | 158 |
| Figure 101. Microstructure de la couche de nitration, 940°C/6h sous N ₂ | 160 |
| Figure 102. Microstructure de la couche de nitration, 940°C/4h suivi d'un maintien à 550°C/1h sous N ₂ | 160 |
| Figure 103. Profils de nanoduretés effectués à la surface des échantillons nitrurés. | 161 |

LEXIQUE DES FIGURES

| | |
|---|-----|
| Figure 104. Traitements thermochimiques de nitruration gazeuse effectués sur l'alliage de titane Ti-5553. | 162 |
| Figure 105. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans l'électrolyte HNO_3 au $\text{pH}=1,33$ | 163 |
| Figure 106. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans HNO_3 ($\text{pH}=1,33$). | 164 |
| Figure 107. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaCl au $\text{pH}=7,68$ | 165 |
| Figure 108. Différences de potentiel entre l'élément chimique aluminium, puis des alliages d'aluminium, et les alliages de titane β -métastables étudiés dans l'électrolyte NaCl 3% au $\text{pH}=7,68$ | 166 |
| Figure 109. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaOH au $\text{pH}=12,22$ | 167 |
| Figure 110. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans la solution NaOH ($\text{pH}=12,22$). | 168 |
| Figure 111. Mesure de potentiel libre dans NaCl 3% de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré. | 169 |
| Figure 112. Courbes de voltammétrie cyclique de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré obtenues dans l'électrolyte NaCl 3%. | 171 |
| Figure 113. Mesures de potentiel libre de l'alliage Ti-5553 nitruré N1 et N2 dans les solutions NaCl 3% et eau de mer naturelle. | 174 |
| Figure 114. Mesures de voltammétrie cyclique des alliages de titane nitrurés dans NaCl 3% et l'eau de mer. Densité de courant en mA/cm^2 | 175 |
| Figure 115. Mesures de voltammétrie cyclique de l'alliage de titane nitruré à $\{940^\circ\text{C}/4\text{h} + \text{refroidissement jusqu'à } 550^\circ\text{C} + 550^\circ\text{C}/1\text{h} + \text{refroidissement four}\}\text{N}_2$ dans l'eau de mer. Densité de courant en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ | 175 |

LEXIQUE DES TABLEAUX

| | |
|--|----|
| Tableau 1. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 de l'axe central des winches concurrents. | 8 |
| Tableau 2. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 du bâti des winches concurrents. | 9 |
| Tableau 3. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des cliquets des winches concurrents. | 9 |
| Tableau 4 : Comparaison des compositions chimiques en %Masse entre les aciers inoxydables 316L et 17.4PH. | 9 |
| Tableau 5. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des couronnes des winches concurrents. | 12 |
| Tableau 6. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des roues dentées des winches concurrents. | 12 |
| Tableau 7. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des poupées des winches concurrents. | 13 |
| Tableau 8: Propriétés mécaniques de quelques matériaux utilisés chez les concurrents [UNS S44635, UNS S30403, UNS S30400, UNS S31603, Centre d'information du cuivre, laitons et alliages, EN AC 41000 et 43200]. | 14 |
| Tableau 9. Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%) [Leyens, 2008]. ... | 18 |
| Tableau 10. Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [Combres, 1999 ; Robert, 2007]. | 19 |
| Tableau 11 : Exemples d'éléments α -gènes ou β -gènes. | 20 |
| Tableau 12. Influence des éléments d'addition dans les alliages de titane sur leurs propriétés. | 21 |
| Tableau 13. Classification des alliages de titane selon Aleq et Moeq [Combres, 1997]. | 22 |
| Tableau 14. Exemples d'alliage de titane β -métastables et leurs compositions chimiques. | 24 |
| Tableau 15: Principales phases pouvant exister dans les alliages de titane [Pionnier, 1997 ; Prima, 2000]. | 28 |
| Tableau 16. Classement de quelques matériaux selon leurs potentiels de corrosion dans une eau de mer agitée et saturée en air [Landolt, 2003]. | 30 |
| Tableau 17. Quelques propriétés physico-chimiques du TiN [Montes De Oca-Valero, 2002]. | 35 |
| Tableau 18. Synthèse des résultats des essais réalisés dans l'électrolyte constitué à 15% de H ₂ SO ₄ [Gokul Lakshmi, 2006]. | 36 |

LEXIQUE DES TABLEAUX

| | |
|--|-----|
| Tableau 19. Synthèse des résultats des essais réalisés dans l'électrolyte constitué à 7,5% d'HCl [Gokul Lakshmi, 2006]. | 36 |
| Tableau 20. Protocole de polissage pour les alliages de titane étudiés. | 49 |
| Tableau 21. Rapports aire de contact/Profondeur de pénétration de trois indenteurs. | 58 |
| Tableau 22. Paramètres utilisés pour une mesure de voltammétrie cyclique après 49h de mesure d'OCP. | 71 |
| Tableau 23. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL LCB à l'état brut de réception. | 81 |
| Tableau 24. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL 21S à l'état brut de réception. | 81 |
| Tableau 25. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL 555 à l'état brut de réception. | 82 |
| Tableau 26. Paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état recristallisé-trempé. | 87 |
| Tableau 27. Différences entre les paramètres de maille du Ti CP et les paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état recristallisé-trempé. | 87 |
| Tableau 28. Paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état trempé et revenu. | 89 |
| Tableau 29. Paramètres de maille affinés de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu et à l'état de revenu sans trempe. | 91 |
| Tableau 30. Microduretés Vickers HV0.3kg des alliages de titane dans les divers états de traitements thermomécaniques. | 103 |
| Tableau 31. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL LCB à l'état recristallisé-trempé. | 104 |
| Tableau 32. Propriétés mécaniques de l'alliage LCB à l'état de trempé et revenu selon Ivasishin et al. [Ivasishin, 2005]. | 106 |
| Tableau 33. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 21S à l'état recristallisé-trempé. | 107 |
| Tableau 34. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu. | 108 |
| Tableau 35. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 555 à l'état recristallisé-trempé. | 109 |
| Tableau 36. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu. | 110 |
| Tableau 37. Caractéristiques mécaniques de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe. | 111 |
| Tableau 38. Structures cristallographiques du dioxyde de titane [Oshida, 2007]. | 119 |
| Tableau 39. Electrolytes utilisés pour l'étude de la corrosion galvanique. | 122 |
| Tableau 40. Matériaux métalliques utilisés pour l'étude de corrosion galvanique. | 123 |
| Tableau 41. Potentiels libres initiaux et finaux des alliages de titane β -métastables étudiés dans NaCl 3%. | 138 |

LEXIQUE DES TABLEAUX

| | |
|---|-----|
| Tableau 42. Densités de courant maximales aux cycles 1 et 10 au potentiel appliqué de 8V dans NaCl 3%. | 140 |
| Tableau 43. Observation des surfaces après mesures électrochimiques (OCP et voltammétrie cyclique). | 143 |
| Tableau 44. Potentiels libres des alliages de titane à 49 heures d'essais dans les électrolytes NaCl 3% et eau de mer. | 146 |
| Tableau 45. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans NaCl 3%. | 148 |
| Tableau 46. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans l'eau de mer naturelle. | 148 |
| Tableau 47. Quelques caractéristiques cristallographiques des nitrures et de deux solutions solides associées. | 156 |
| Tableau 48. Paramètres de maille affinés de l'alliage TIMETAL 555 nitruré sous azote. | 157 |
| Tableau 49. Rugosité avant et après nitruration sous N ₂ de l'alliage de titane Ti-5553. | 158 |
| Tableau 50. Potentiels OCP des alliages de titane nitrurés dans NaCl 3%. | 170 |
| Tableau 51. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans NaCl 3%. | 171 |
| Tableau 52. Observation au microscope optique de la surface de l'alliage de titane TIMETAL 555 nitruré sous azote avec deux traitements thermochimiques différents après 1h de mesure de potentiel libre puis 10 cycles de mesure en voltammétrie. | 172 |
| Tableau 53. Potentiels libres de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 et N2 dans les solutions NaCl 3% et eau de mer naturelle. | 174 |
| Tableau 54. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans les deux électrolytes. | 176 |

Introduction générale

Dans les domaines de transports, la recherche de performance et d'allègement sont souvent des critères recherchés par les industriels. Ces critères se jouent principalement sur le choix des matériaux. La composition chimique, les traitements thermomécaniques et thermiques appliqués, les traitements de surfaces réalisés influent fortement sur la capacité d'un matériau à être résistant mécaniquement et face à l'environnement dans lequel il est exposé. Les alliages de titane peuvent répondre aux exigences d'une industrie ciblée sur les transports tels que les transports aéronautiques et maritimes. Ils ont un bon compromis entre leurs propriétés mécaniques et leurs densités et ont une bonne résistance à la corrosion. Un alliage très réputé car très utilisé que ce soit dans le domaine de l'aéronautique et spatial ou dans le domaine du biomédical est l'alliage Ti-6Al-4V (ELI) à la microstructure biphasée $\alpha+\beta$. Toutefois cet alliage est limité en termes de caractéristiques mécaniques pour pouvoir être utilisé pour notre application. Afin d'obtenir des caractéristiques mécaniques plus élevées, il est préférable d'employer des alliages de titane β -métastables qui ont un excellent ratio résistance mécanique/densité, plus élevé que celui de l'alliage Ti-6Al-4V, et qui résistent très bien à la corrosion.

Un autre critère non négligeable pour une société est le coût total du matériau jusqu'à la réalisation de la pièce, cela doit être viable économiquement pour l'entreprise. Le choix du titane et de ses alliages s'avère onéreux au départ, mais leurs excellentes propriétés leur donnent une durée de vie suffisamment longue pour que l'industriel puisse sélectionner ce matériau.

La société PONTOS, créée en 2009 et située à Saint-Malo, innove sur une petite partie du domaine des transports maritimes : l'accastillage des bateaux. La première partie du bateau qui a été ciblée en vue d'une innovation est le winch également appelé cabestan. Un winch est un équipement fixe placé sur le pont d'un voilier qui permet de démultiplier la traction exercée par l'équipage sur les cordages. Lors de son utilisation, l'effort et la vitesse d'exécution sont contraignants physiquement. L'objectif de l'entreprise PONTOS a été d'innover dans le fonctionnement du winch pour soulager les efforts faits par les utilisateurs. Un winch est constitué de nombreux engrenages.

La société PONTOS cherche à être la plus performante possible tout en allégeant un maximum le poids du winch. Par rapport à ces critères majeurs, nous avons décidé de travailler sur les alliages de titane, en particulier des alliages β -métastables qui, mécaniquement, sont très performants. De plus, les cupro-aluminiums et les aciers inoxydables, utilisés dans les winches concurrents, ont une densité double comparée à celle des alliages de titane. Quant aux alliages d'aluminium, ceux-ci ont une faible densité mais sont moins résistants mécaniquement.

Afin de savoir si le choix du titane est un choix judicieux en termes d'utilisation, d'une part, et en termes de viabilité économique de la société, d'autre part, il est apparu nécessaire de mettre en place une étude scientifique en collaboration avec des laboratoires de recherche spécialisés dans la métallurgie des alliages de titane et sur les problèmes de corrosion. Ceci fait l'objet de cette thèse CIFRE.

L'objectif de cette thèse a été tout d'abord de sélectionner des nuances parmi les alliages de titane β -métastables, d'effectuer des traitements thermomécaniques et thermochimiques appropriés en vue de les utiliser pour fabriquer des pièces du winch innovant. Suite à cela, des caractérisations mécaniques, métallographiques et électrochimiques ont été faites afin

d'envisager l'utilisation de ces matériaux dans le winch innovant de PONTOS. L'objectif final est de sélectionner parmi les alliages étudiés le ou les nuances qui répondent le mieux au cahier des charges du winch.

Ce mémoire de thèse est divisé en cinq chapitres.

Le chapitre I contient un état de l'art des winches traditionnels, des généralités sur les alliages de titane et sur la corrosion des matériaux, de manière générale puis ciblée plus particulièrement sur les alliages de titane sélectionnés. Afin d'expliquer l'origine de cette thèse de manière plus précise, le cahier des charges sera décrit au début de ce chapitre.

Le chapitre II présente les techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Ces techniques ont permis de traiter, thermomécaniquement et en surface, les alliages de titane et de les caractériser d'un point de vue microstructural, mécanique et électrochimique.

Les résultats obtenus sur les alliages de titane β -métastables sélectionnés constituent les trois chapitres suivants.

Le chapitre III contient les traitements thermomécaniques effectués sur les alliages de titane choisis et les résultats obtenus en termes de métallographie et de mécanique. Deux états de traitements thermomécaniques sont étudiés pour chaque alliage de titane sélectionné. Un troisième traitement thermomécanique sera appliqué sur l'une des trois nuances d'alliages, laquelle est la plus récente historiquement. L'objectif de ce chapitre est de faire ressortir les alliages de titane les plus performants mécaniquement à partir des traitements thermomécaniques appliqués.

Le chapitre IV présente les résultats obtenus lors des essais de corrosion effectués sur les matériaux choisis. Des essais de corrosion électrochimiques (mesures de potentiels libres et de voltammétries cycliques), ainsi que des mesures de différences de potentiels entre les alliages de titane et d'autres alliages ont été effectués dans différents électrolytes. Ce chapitre met l'accent sur les alliages de titane aux caractéristiques mécaniques les plus intéressantes pour notre application. Les alliages ne répondant pas au cahier des charges en termes de caractéristiques mécaniques sont étudiés de façon à établir des comparaisons entre ces alliages de titane traités. Les caractéristiques mécaniques et en corrosion sont mises en relation de manière à valider les choix des alliages effectués au chapitre précédent.

Enfin, le chapitre V de ce document traite du traitement de surface qui a été réalisé sur un des alliages de titane qui présente de bonnes caractéristiques mécaniques et un bon comportement en corrosion. Des analyses de l'état de surface ont été faites. Le comportement en corrosion de l'alliage traité en surface est étudié de la même façon qu'au chapitre IV.

Ce projet de thèse CIFRE a été mené principalement au laboratoire Chimie-Métallurgie SCR/CM de l'INSA de Rennes (UMR CNRS 6226 ISCR). Une forte participation de l'ENS Rennes a été présente notamment pour les essais de corrosion en milieu approprié.

CHAPITRE I – ETAT DE L’ART

Afin de comprendre l’origine de cette thèse, une mise en situation est nécessaire. Les matériaux du winch standard actuellement présent sur le marché ont été analysés. Puis, une description du winch innovant de la société PONTOS a été faite. L’innovation implique des changements et ces changements débouchent sur de nouvelles contraintes qu’elles soient de type mécaniques ou environnementales. Le choix des matériaux est la première étape de cette thèse. En vue d’être performants, des alliages de titane β -métastables ont été sélectionnés.

Chapitre I – Etat de l’art

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Etat de l’art des winches traditionnels..... | 5 |
| 1.1 | Winch : Généralités | 5 |
| 1.2 | Etude des alliages employés par la concurrence | 7 |
| 2 | Le winch innovant de PONTOS et ses contraintes | 14 |
| 2.1 | Innovation | 14 |
| 2.2 | Contraintes mécaniques et environnementales | 15 |
| 2.2.1 | Contraintes mécaniques | 15 |
| 2.2.2 | Contraintes environnementales | 16 |
| 2.3 | Choix des matériaux | 16 |
| 2.4 | Le titane pur | 17 |
| 2.5 | Les alliages de titane..... | 20 |
| 2.5.1 | Les alliages α | 23 |
| 2.5.2 | Les alliages $\alpha+\beta$ | 23 |
| 2.5.3 | Les alliages β | 24 |
| 2.6 | La microstructure et les différentes phases dans les alliages de titane | 25 |
| 2.6.1 | Intérêt du contrôle de la microstructure | 25 |
| 2.6.2 | Les phases martensitiques α' et α'' | 26 |
| 2.6.3 | La phase ω | 27 |
| 3 | Corrosion marine, généralités et cas du titane et de ses alliages..... | 29 |
| 3.1 | Corrosion en atmosphère marine | 29 |
| 3.2 | Différents types de corrosion possibles..... | 29 |
| 3.3 | Corrosion du titane et de ses alliages..... | 32 |
| 4 | Traitement de surface par nitruration gazeuse | 35 |
| 5 | Les alliages de titane étudiés : Etude bibliographique..... | 37 |
| 5.1 | TIMETAL LOW COST BETA (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al)..... | 37 |
| 5.2 | TIMETAL21S (Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si) | 38 |
| 5.3 | TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr) | 39 |

1 Etat de l’art des winches traditionnels

Un état de l’art des winches concurrents dits traditionnels a été nécessaire afin de se situer sur le marché mondial des winches. Ce marché étant étroit, une start-up ne peut survivre dans ce secteur que lorsqu’elle est innovante. La société PONTOS est innovante en premier lieu par la technologie utilisée pour faciliter les manœuvres faites par les skippeurs. Une autre innovation réside dans le choix des matériaux que fait la société. Les winches doivent avoir une longue durée de vie. Ces innovations doivent être de qualité représentative de fiabilité et donc d’assurance vis-à-vis du client. Tel est l’objectif de la société.

Des winches concurrents ont donc été achetés puis analysés au laboratoire.

Dans un premier temps, une présentation globale des winches existants est faite. Puis, les résultats obtenus lors des analyses effectuées sur les winches concurrents vous sont présentés. Ensuite, l’innovation de PONTOS, les problématiques qu’elle soulève seront détaillées, ce qui permettra d’expliquer le déroulement de la thèse.

1.1 Winch : Généralités

Winch, terme anglais, signifie cabestan en français. Il est placé sur le pont d’un voilier. En son sein, un système d’engrenages permet de démultiplier la force de l’utilisateur lorsqu’il doit tendre ou détendre les voiles. Autrefois, les cabestans étaient de grandes dimensions et nécessitaient l’utilisation de la force de plusieurs hommes sur un grand voilier comme le montre le dessin de la figure 1.

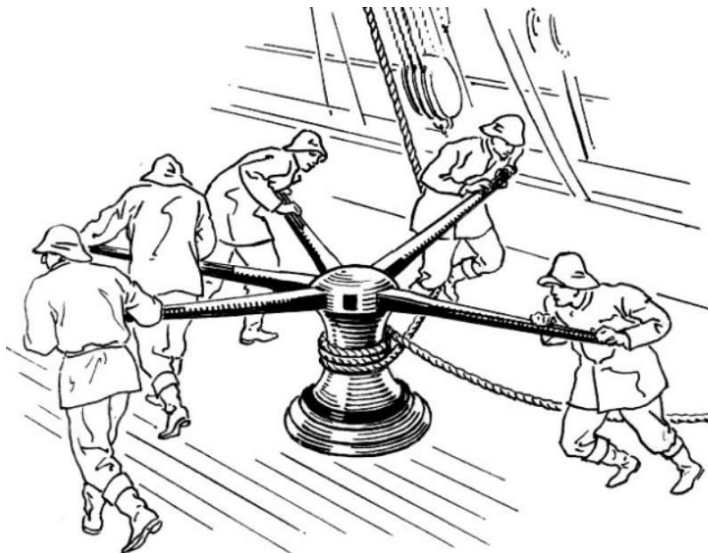


Figure 1. Manœuvre d’un cabestan autrefois (*Pearson Scott Foresman*).

Depuis, le winch a évolué. Bien que les manœuvres sur un voilier demandent des efforts importants, la force d’un seul homme est aujourd’hui devenue suffisante pour un winch de petite taille ou de taille moyenne.

Plusieurs types de winches existent : winch à manivelle standard, winch électrique (moteur électrique sous le winch) ou hydraulique (moteur relié à un circuit hydraulique). Ils se distinguent les uns des autres par le mode de fonctionnement qui les concernent. Nous nous intéressons au winch à manivelle standard (voir figure 2) car la société PONTOS innove dans cette catégorie de winch.

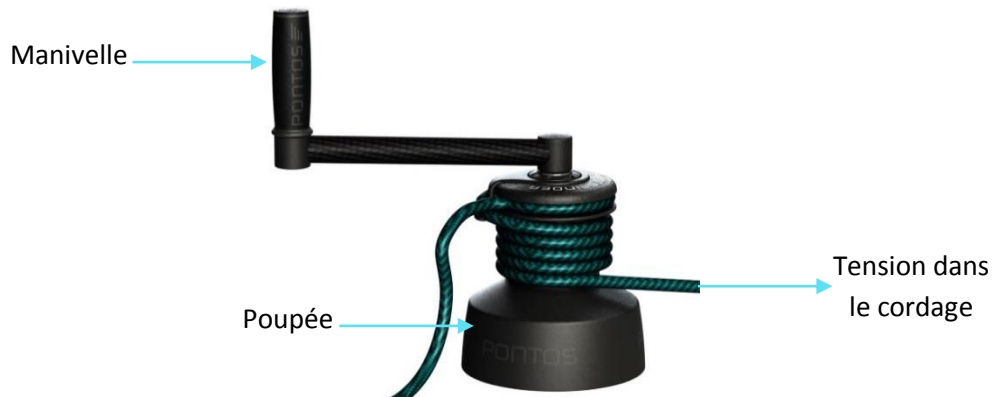


Figure 2. Winch standard PONTOS.

Le winch standard est manœuvré manuellement. La longueur de la manivelle influe sur l’effort pouvant être appliqué. Plus la manivelle est longue, moins l’effort de l’utilisateur est important. Les manivelles standard ont une longueur de 254mm. Cette dimension apporte le plus de confort pour le corps humain.

Plusieurs tailles de winches existent :

- Les petits modèles ont généralement une seule vitesse (winch jusqu’au n°16). Un tour de manivelle représente alors un tour de poupée.
- Les gros modèles ont deux ou trois vitesses.

Le choix d’un winch réside dans son utilisation (petit ou grand voilier, plaisancier ou bateau de course...).

L’élément permettant de comparer les winches entre eux est le rapport de puissance (*power ratio*) qui s’écrit :

$$\text{Rapport de puissance} = \frac{2 \times \text{Longueur de la manivelle} \times \text{rapport de vitesse}}{\text{Diamètre de la poupée}}$$

Le rapport de vitesse est le rapport vitesse de sortie/vitesse d’entrée. Il est défini en fonction du système d’engrenages employé. Ainsi pour un même modèle de winch, les rapports de vitesse peuvent être différents.

Prenons l’exemple d’un winch standard de modèle 40 avec une manivelle standard. Un modèle 40 signifie qu’une force de 1 kg sur la manivelle correspond à une force de 40 kg sur le winch avec la vitesse la plus élevée. En prenant comme hypothèse qu’il ait deux vitesses, on suppose que pour la première vitesse, le rapport de vitesse est 1,9:1 et, pour la deuxième vitesse

que le rapport de vitesse est 5,8:1. On aura un rapport de puissance pour la première vitesse de 13,2:1 et pour la deuxième vitesse de 40,2:1.

Une troisième caractéristique d’un winch est la démultiplication, définie par la relation suivante :

$$\text{Démultiplication} = \frac{\text{Longueur manivelle}}{\text{Modèle winch}} \times \text{Rapport de vitesse}$$

En reprenant l’exemple précédent, on obtient un facteur de démultiplication pour la première vitesse de 12,2 et pour la deuxième vitesse de 37,2.

Ces trois critères définissent ainsi les caractéristiques principales d’un winch intéressant le skippeur.

Cette étude de recherche en matériaux a débuté par une étude préliminaire de prise de connaissance des matériaux utilisés chez les concurrents. Comme aucune donnée n’est disponible sur la nature des alliages utilisés, différents winches standards (à manivelle) ont été achetés et certaines pièces ont été analysées au laboratoire. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant. Pour des raisons de confidentialité, nous n’évoquerons pas les marques de winches sur lesquels nous avons travaillé, elles sont au nombre de trois et seront appelées X, Y, Z.

1.2 Etude des alliages employés par la concurrence

Pour chaque winch X, Y et Z, les pièces qui ont été analysées sont l’axe central, le bâti, les cliquets, les couronnes, les roues dentées et la poupée. La figure 3 représente une vue en coupe d’un winch standard PONTOS (modèle 40). Bien qu’il y ait des différences de mécanismes entre le winch standard de la société et les winches standard concurrents, certaines pièces sont communes et sont placées à des endroits similaires de la chaîne cinématique d’un winch.

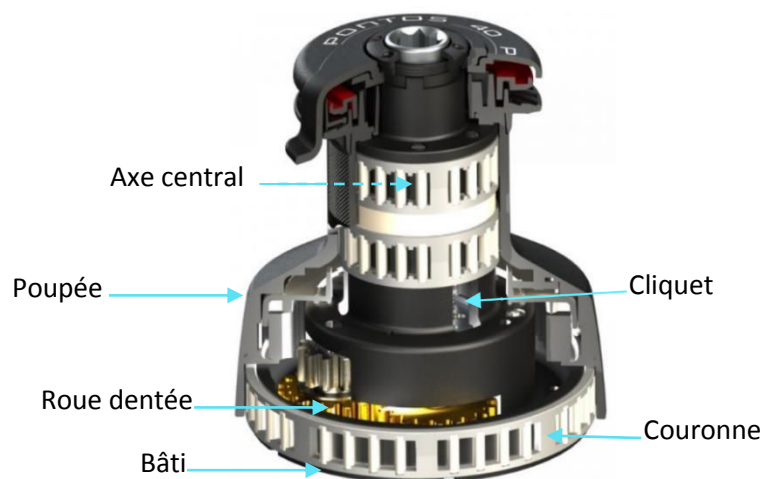


Figure 3. Vue en coupe d’un Winch standard 40 de PONTOS.

Ces pièces ont préalablement été découpées avec une tronçonneuse de type STRUERS, puis enrobées et polies jusqu’au polissage miroir. Le cœur de ces matériaux a été analysé afin d’en déterminer la nature de l’alliage utilisé. Pour cela, la microscopie électronique à balayage (MEB) a été employée afin de réaliser une analyse chimique par EDS (Electron Dispersive Spectroscopy) des matériaux, des essais de microduretés Vickers HV0.3 ont été faits. Lorsque cela a été nécessaire, les phases présentes au sein de certains alliages ont été révélées en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Les techniques expérimentales utilisées sont décrites dans le chapitre II.

Ces études ont permis d’avoir une approche ou de connaître les matériaux employés chez certains concurrents de la société PONTOS.

Six spectres d’analyses EDS au microscope électronique à balayage ont été effectués sur chaque échantillon. Deux profils de mesures de microduretés ont été faits par échantillon selon deux directions orthogonales, revenant à une vingtaine de mesures. Les tableaux 1-7 présentent les compositions des alliages en %masse obtenues au MEB (les valeurs minimale et maximale sont affichées) ainsi que les moyennes arrondies à l’unité des mesures de microduretés Vickers HV0.3 faites sur chaque échantillon des pièces considérées.

Axe Central

Les analyses chimiques des axes centraux sont présentées dans le tableau 1.

| Axe central | | Fe | Mn | Ni | Si | Cr | Mo | HV0.3 |
|-------------|-----|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| X | Min | 64.58 | 0.74 | 3.74 | 0.49 | 24.19 | 0.93 | 232 |
| | Max | 66.59 | 1.16 | 6.92 | 0.82 | 28.51 | 1.63 | |
| Y | Min | 67.98 | 1.34 | 6.71 | - | 18.19 | - | 282 |
| | Max | 72.49 | 2.48 | 10.43 | - | 20.15 | - | |
| Z | Min | 67.39 | 1.67 | 4.3 | 0.57 | 17.98 | 0.17 | 189 |
| | Max | 70.58 | 1.85 | 9.47 | 0.7 | 24.88 | 1.02 | |

Tableau 1. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 de l’axe central des winches concurrents.

Les compositions de ces matériaux montrent que l’axe central des trois winches est en acier inoxydable :

Winch X: Acier inoxydable ferritique (Fe-25Cr-4Ni-4Mo-1Mn-0,75Si-0,025C, UNS S44635).

Winch Y: Acier inoxydable austénitique (AISI 304L, X2CrNi18-09, UNS S30403).

Winch Z: Acier inoxydable austénitique (AISI 304, X5CrNi18-10, UNS S30400).

Bâti

Les analyses chimiques des bâtis sont présentées dans le tableau 2.

| Bâti | | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Ni | Mg | Si | Ag | Sn | HV0.3 |
|----------|-----|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| X | Min | 8.78 | 1.01 | 3.97 | 79.19 | - | 5.55 | - | - | - | - | 218 |
| | Max | 9.32 | 1.10 | 4.78 | 80.57 | - | 5.69 | - | - | - | - | |
| Y | Min | 95.36 | 0.35 | - | - | - | - | 0.23 | 1.25 | 0.66 | - | 103 |
| | Max | 97.45 | 0.36 | - | - | - | - | 0.29 | 3.2 | 0.86 | - | |
| Z | Min | 1.35 | 0.76 | 0.68 | 61.19 | 34.16 | 0.42 | - | - | - | 0.65 | 153 |
| | Max | 1.49 | 0.83 | 0.83 | 61.55 | 34.77 | 0.6 | - | - | - | 0.72 | |

Tableau 2. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 du bâti des winches concurrents.

Les bâtis ne sont pas fabriqués avec le même matériau.

Winch X: Cupro-aluminium (CuAl10Fe5Ni5).

Winch Y: Alliage d’aluminium (AS2GT, AlSi2MgTi, EN AC 41000).

Winch Z: Laiton (CuZn34Pb1).

Cliquet

Les analyses chimiques des cliquets sont présentées dans le tableau 3.

| Cliquet | | Fe | Mn | Cu | Ni | Si | Cr | Mo | Sn | HV0.3 |
|----------|-----|-------|------|------|-------|------|-------|------|------|-------|
| X | Min | 65.82 | 1.70 | - | 11.07 | 0.33 | 17.47 | 2.63 | - | 243 |
| | Max | 66.65 | 1.87 | - | 11.17 | 0.40 | 17.80 | 3.12 | - | |
| Y | Min | 67.07 | 1.62 | - | 10.33 | 0.43 | 17.60 | 2.46 | - | 262 |
| | Max | 67.21 | 1.81 | - | 10.55 | 0.54 | 17.64 | 2.73 | - | |
| Z | Min | 65.49 | - | 1.66 | 10.99 | 0.62 | 18.80 | - | 0.85 | 187 |
| | Max | 66.35 | - | 1.97 | 12.36 | 0.78 | 18.84 | - | 1.03 | |

Tableau 3. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des cliquets des winches concurrents.

Les cliquets sont en aciers inoxydables, probablement en 316L (acier inoxydable austénitique) d’après les compositions chimiques. Toutefois, bien que les compositions ne semblent pas correspondre, les cliquets sont dits être vendus en 17.4PH (acier inoxydable à durcissement par précipitation, PH : *Precipitation Hardening*).

Le tableau 4 reprend les compositions chimiques du 316L et du 17.4PH d’après les désignations UNS respectives S31603 et S17400.

| | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni | Mo | Cu | Nb | N | Fe |
|--------|----------|-------|-----------|-----------|----------|---------|-------|-----|-----|-----------|---------|------|
| 316L | 0.03 max | 2 max | 0.045 max | 0.003 max | 0.75 max | 16 - 18 | 10-14 | 2-3 | - | - | 0.1 max | Bal. |
| 17.4PH | 0.07 max | 1 max | 0.04 max | 0.03 max | 1 max | 15-17.5 | 3-5 | - | 3-5 | 0.15-0.45 | - | Bal. |

Tableau 4 : Comparaison des compositions chimiques en %Masse entre les aciers inoxydables 316L et 17.4PH.

En regardant les compositions chimiques de ces matériaux, la nuance d’acier inoxydable employée est plus proche de la nuance 316L que de la nuance 17.4PH.

Une analyse de diffraction des rayons X (Cf. Chapitre II) a été effectuée sur un cliquet du winch Y.

Le diffractogramme obtenu est présenté sur la figure 4.

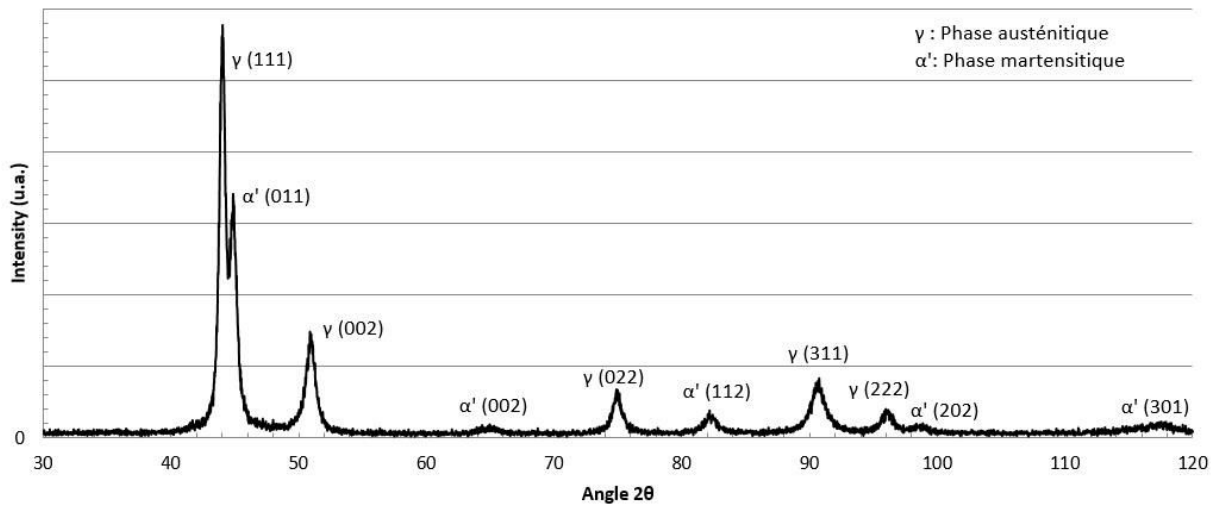


Figure 4. Diffractogramme RX réalisé sur le cliquet Y.

Deux phases sont présentes : la phase austénitique γ et la phase martensitique α' .

La phase austénitique γ est stable à haute température (par exemple entre 1000 et 1100°C). Afin de la retenir, il convient de refroidir l’alliage rapidement (trempe à l’eau ou à l’air) à partir du domaine à haute température jusqu’à la température ambiante. Cela permet de conserver la phase austénitique γ même si elle n’est pas stable thermodynamiquement. Ce qui signifie qu’à l’issue de la trempe, la phase austénitique γ est obtenue dans un état métastable et peut donc se transformer en martensite sous l’effet d’une déformation plastique, voire d’un simple maintien à basses températures [Sassoulas, 1997].

Remarque : La quantité d’austénite γ transformée est indépendante du temps. Il s’agit d’une transformation displacive et non diffusive [Dupeux, 2013].

Il ne semblait pas y avoir de précipitations suite à l’observation au MEB de l’échantillon. Le DRX semble également le confirmer par l’absence de pics de diffraction relatifs à la phase σ qui correspond aux précipités de type Fe_xCr_y dans l’acier inoxydable 316L [Shyr, 2010]. Ces précipités Fe_xCr_y sont normalement observés dans la nuance 17.4PH par un processus classique de précipitation ou par décomposition spinodale [Christien, 2001]. La phase σ apparaît habituellement après un traitement thermique compris entre 550 et 900°C; sa formation est accélérée lors d’une déformation à froid. Bien que durcissante, l’absence de cette phase n’est pas forcément néfaste puisqu’elle est nuisible aux propriétés mécaniques de ductilité et de ténacité et, de plus, altère la résistance à la corrosion de l’alliage [Shyr, 2010].

Cela laisse supposer que le cliquet Y peut être un acier inoxydable de type 316L traité thermiquement à haute température puis trempé, il est possible qu’il y ait eu un maintien à basse température de façon à former la martensite α' .

Dans le cas de l’acier inoxydable 316L, l’apparition de la phase α' peut être également due à la formation de bandes de cisaillement [Ren-bo, 2011].

Un diffractogramme RX issu de la littérature et réalisé sur l’alliage 316L (figure 5) montre les phases en présence [*Shyr*, 2010].

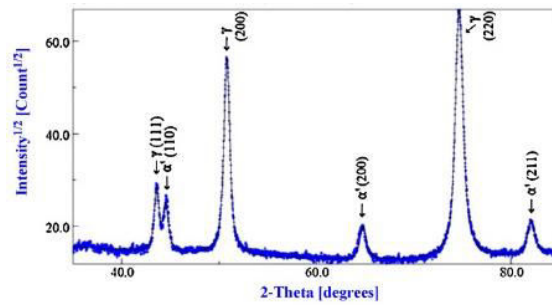


Figure 5. Diffractogramme de fibres en 316L d’épaisseurs 75 μm avant traitement thermique [*Shyr*, 2010].

Le diffractogramme que nous avons obtenu peut correspondre également à celui du 17.4PH (figure 6) issu de la littérature [*Wang*, 2006].

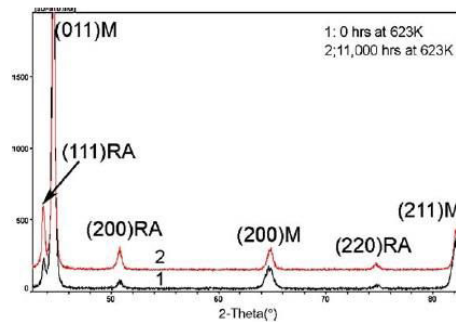


Figure 6. Diffractogramme 17.4PH sous deux traitements thermiques différents (Avec Ra= γ et M= α') [*Wang*, 2006].

L’analyse combinée en diffraction des rayons X et en analyse chimique par EDS au MEB permet ainsi de montrer les phases présentes dans le matériau, de déterminer les compositions chimiques et de remonter aux traitements thermiques effectués et aux procédés employés. Ainsi divers paramètres peuvent influencer sur la nature d’un matériau et ses propriétés. L’information principalement retenue ici est qu’il s’agit d’un acier inoxydable en ce qui concerne les cliquets employés, probablement austénitique et de type 316L de par la composition chimique du matériau.

Couronne

En ce qui concerne les couronnes, les analyses chimiques effectuées sont reportées dans le tableau 5.

| Couronne | | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Mg | Si | Ag | Sn | HV0.3 |
|-----------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| X | Min | - | 1.04 | 0.47 | 55.72 | 38.83 | - | - | - | 0.58 | 123 |
| | Max | - | 1.24 | 0.66 | 58.96 | 41.52 | - | - | - | 0.85 | |
| Y | Min | 87.60 | 0.41 | - | - | - | 0.25 | 8.37 | 0.58 | - | 109 |
| | Max | 90.21 | 0.62 | - | - | - | 0.36 | 10.80 | 0.68 | - | |
| Z | Min | 88.55 | - | - | - | - | 0.51 | 10.33 | - | - | 111 |
| | Max | 89.17 | - | - | - | - | 0.51 | 10.94 | - | - | |

Tableau 5. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des couronnes des winches concurrents.

D’après ces analyses, l’identification des alliages a pu être réalisée comme suit:

Winch X: Laiton (CuZn40).

Winch Y: Alliage d’aluminium (AlSi10Mg, EN AC 43200).

Winch Z: Alliage d’aluminium (AlSi10Mg, EN AC 43200).

Roue dentée

Pour les roues dentées, les analyses chimiques effectuées sont reportées dans le tableau 6.

| Roue dentée | | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Pb | Ni | HV0.3 |
|--------------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| X | Min | 9.69 | 0.03 | 4.36 | 80.84 | - | - | 4.51 | 237 |
| | Max | 9.70 | 0.17 | 4.55 | 81.48 | - | - | 4.88 | |
| Y | Min | 9.80 | 0.27 | 3.04 | 82.51 | - | - | 4.05 | 195 |
| | Max | 10.00 | 0.30 | 3.09 | 82.76 | - | - | 4.19 | |
| Z | Min | 0.95 | 0.97 | 0.56 | 58.90 | 37.53 | 0.54 | - | 130 |
| | Max | 1.13 | 1.21 | 0.62 | 59.14 | 37.69 | 0.67 | - | |

Tableau 6. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des roues dentées des winches concurrents.

D’après ces analyses, l’identification des alliages a pu être réalisée comme suit:

Winch X: Cupro-aluminium (CuAl10Fe5Ni5).

Winch Y: Cupro-aluminium (CuAl10Fe3).

Winch Z: Laiton (CuZn38Pb1).

Poupée

En ce qui concerne les poupées, les analyses chimiques effectuées sont reportées dans le tableau 7.

| Poupée | | Al | Mn | Fe | Ni | Mg | Si | Ag | Cr | Mo | HV0.3 |
|---------------|-----|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|--------------|
| X | Min | - | 0.74 | 66.29 | 10.68 | - | 0.50 | - | 18.35 | 2.09 | 201 |
| | Max | - | 0.96 | 67.64 | 11.51 | - | 0.63 | - | 18.51 | 2.49 | |
| Y | Min | 87.60 | 0.41 | - | - | 0.25 | 8.37 | 0.58 | - | - | 109 |
| | Max | 90.21 | 0.62 | - | - | 0.36 | 10.80 | 0.68 | - | - | |
| Z | Min | 88.55 | - | - | - | 0.51 | 10.33 | - | - | - | 111 |
| | Max | 89.17 | - | - | - | 0.51 | 10.94 | - | - | - | |

Tableau 7. Analyse des compositions chimiques en %Masse et mesure des microduretés Vickers HV0.3 des poupées des winches concurrents.

D’après ces analyses, l’identification des alliages a pu être réalisée comme suit:

Winch X: Acier inoxydable (hypothèse: austénitique de type 316).

Winch Y: Alliage d’aluminium (AlSi10Mg, EN AC 43200).

Winch Z: Alliage d’aluminium (AlSi10Mg, EN AC 43200).

Les couronnes et les poupées des sociétés Y et Z constituent une unique pièce, les compositions chimiques des matériaux sont identiques.

Ainsi les pièces des winches X, Y, Z sont en aciers inoxydables, en alliages d’aluminium, en cupro-aluminium ou en laiton selon l’emploi. Les compositions et valeurs de dureté nous ont donné une approximation voire une connaissance précise des matériaux utilisés. Les laiton, alliages d’aluminium et cupro-aluminium sont faciles à déterminer grâce à l’analyse des compositions chimiques par EDS au MEB. Les différentes nuances d’aciers inoxydables sont, en revanche, plus difficiles à distinguer.

Connaître les nuances exactes des alliages utilisées par les concurrents est un avantage. Bien qu’il soit difficile de déterminer précisément quelles nuances d’aciers inoxydables sont utilisées, nous avons l’information essentielle : ce sont des aciers inoxydables.

L’ensemble des matériaux analysés ici ont été choisis par les concurrents pour leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion.

Le tableau 8 présente quelques propriétés mécaniques des alliages analysés.

| Matériau | Fe-25Cr-4Ni-4Mo-1Mn-0.75Si-0.0025C | X2CrNi18-9 (304L) | 304 | 316L | CuAl10Fe5Ni5 | CuAl10Fe3 | AS2GT | AlSi10Mg | CuZn34Pb1 | CuZn40 | CuZn38Pb1 |
|-----------------------------|------------------------------------|-------------------|---------|---------|--------------|-----------|-------|----------|-----------|---------|-----------|
| ρ (g/cm ³) | 7,8 | 7,9 | 8 | 7,95 | 7,6 | 7,6 | 2,7 | 2,6 | 8,5 | 8,39 | 8,4 |
| R_m (MPa) | 620_650 | 440_650 | 505 | 580_950 | 630_680 | 500_650 | 300 | 150_260 | 330_550 | 370_510 | 380_580 |
| $R_{0,2}$ (MPa) | 515_550 | 176_305 | 215 | 220_850 | 250_300 | 180_250 | 240 | 80_220 | 120_460 | 160_440 | 180_520 |
| A% mini | - | - | - | 5_40 | 7_15 | 12_20 | 12 | 1_2,5 | - | 8_40 | 8 |
| A% rupture | 20 | 45 | 70 | 20_55 | - | - | - | - | 8_45 | - | 40 |
| E (GPa) | 200_215 | 193_200 | 193_200 | - | 120 | - | 70 | - | - | 94_102 | - |
| HB | - | - | 123 | - | - | - | - | 50_90 | 65_135 | - | 75_150 |
| HV | - | - | 129 | 150_300 | - | 120 | - | - | 68_140 | 90_162 | 79_160 |
| HRB | 100 | - | 70 | - | - | - | - | - | - | - | - |

Aciers inoxydables

Cupro-aluminium

Alliages d'aluminium

Laitons

Tableau 8: Propriétés mécaniques de quelques matériaux utilisés chez les concurrents [UNS S44635, UNS S30403, UNS S30400, UNS S31603, Centre d'information du cuivre, laitons et alliages, EN AC 41000 et 43200].

L'étendue des valeurs de propriétés mécaniques dépend des traitements thermiques effectués.

Ces caractérisations et une idée des propriétés mécaniques pouvant être obtenues nous permettent ainsi de nous situer par rapport à la concurrence et d'orienter nos choix en termes de matériaux possibles à employer selon les pièces.

Les questions qui se posent maintenant sont :

Quelle est l'innovation de PONTOS ?

Quel choix des matériaux doit-on faire ? Et pourquoi ?

Nous allons y répondre dans la partie suivante sur « Le winch innovant de PONTOS et ses contraintes ».

2 Le winch innovant de PONTOS et ses contraintes

2.1 Innovation

Les winches traditionnels ont une, deux ou trois vitesses, le winch PONTOS en a quatre avec un passage automatique de l'une à l'autre.

Ceci a été rendu possible grâce à des innovations mécaniques au sein du winch. La structure interne du winch PONTOS diffère de celle des winches classiques. D'une quarantaine de pièces dans les classiques, nous passons à une soixantaine de pièces pour PONTOS. Le plus : ceci a été fait dans un volume et une forme semblables aux winches existants afin de ne pas perturber les utilisateurs.

Même dimensions extérieures et plus de pièces mécaniques impliquent des contraintes supplémentaires telles que l’optimisation de la taille des pièces, le poids et les contraintes mécaniques exercées sur les pièces.

La technologie PONTOS a fait l’objet de quatre brevets.

Le winch innovant fait principalement concurrence aux winches électriques. En effet, le winch électrique est plus facile d’utilisation qu’un winch traditionnel (car moins d’efforts sont nécessaires de la part des régatiers lors de l’utilisation). Cependant, il est bien plus onéreux qu’un winch traditionnel. Le winch innovant de PONTOS combine les avantages des winches traditionnels et électriques à un prix déroutant car accessible et moins cher que le winch électrique et le tout en y ajoutant d’autres avantages : plus de puissance, plus de vitesses, plus de confort, la conservation du bruit du cliquetis d’un winch traditionnel, etc.

Les winches PONTOS sont fabriqués pour les plaisanciers (Trimmer winch) et pour les bateaux de courses (Grinder winch), en fonction de la longueur du bateau mais aussi en fonction du marin. La technologie développée par la société a en effet apporté deux fonctionnalités que sont le confort et la vitesse. La technologie Grinder est semblable à celle des winches que seuls ceux faisant les grosses courses peuvent utiliser. Grâce à PONTOS, cette technologie est en partie rendue accessible aux régatiers, son installation est plus simple [<http://dvdbnews1.fr>, 2014].

2.2 Contraintes mécaniques et environnementales

Les matériaux utilisés sur le marché du winch ne répondent pas aux exigences volume, propriétés mécaniques et résistance à la corrosion du winch innovant.

2.2.1 Contraintes mécaniques

La technologie développée ajoute un module « hyper-réducteur » ou « multiplicateur » amovible sur un winch standard. Ces modules représentent environ 20% des composants du winch. Un module et son axe sont représentés en rouge sur le schéma de coupe de la figure 7. En jaune et noir sont représentés les composants d’un winch standard.

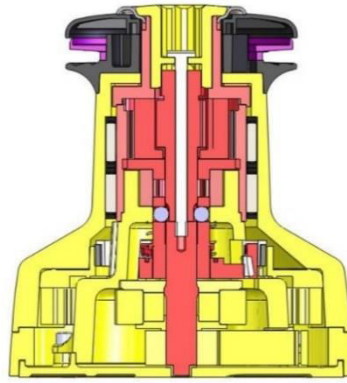


Figure 7: Technologie modulaire, pièces ciblées dans le cadre de cette thèse.

La partie du winch standard conservera globalement les matériaux historiquement utilisés. Le winch standard de PONTOS est ainsi fabriqué en aciers inoxydables, en alliages cuivreux et en alliages d'aluminium.

La partie en rouge nécessite l'utilisation de nouveaux matériaux légers et résistants à de hautes contraintes mécaniques (>1100 MPa).

2.2.2 Contraintes environnementales

Le winch doit également résister à l'environnement marin, lequel peut susciter la dégradation totale d'un matériau si celui-ci n'est pas adapté à l'environnement ni protégé de ce milieu.

L'hétérogénéité des matériaux en contact au sein du winch implique que les matériaux en contact seront susceptibles d'être dégradés suite au phénomène de corrosion galvanique amplifié par l'environnement marin.

Ainsi, les pièces doivent résister à la corrosion marine ainsi qu'à la corrosion galvanique afin d'éviter leur dégradation.

2.3 Choix des matériaux

Les contraintes auxquelles nous devons répondre sont la réduction du poids et la garantie d'une résistance des pièces aux contraintes mécaniques et environnementales présentées précédemment.

Les alliages de titane sont connus pour leurs faibles densités (45% plus légers que les aciers inoxydables), leurs propriétés mécaniques élevées (pouvant aller au-delà de 1 000 MPa) et leur excellente résistance à la corrosion.

L’étude s’est donc portée sur le choix du titane et de ses alliages. Avant de présenter les matériaux sélectionnés, une étude bibliographique a été effectuée sur les alliages de titane et les phénomènes de corrosion de manière générale.

Le titane pur est peu utilisé dans l’industrie, on lui allie dans la plupart des cas des éléments d’addition. Une grande variété d’alliages de titane existe. Ils se différencient par leur composition chimique, par leur microstructure, et par conséquent par leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui en résultent.

2.4 Le titane pur

Le titane pur appartient à la colonne IV-B du tableau de Mendeleïev. C’est un métal de transition, il peut former des solutions solides avec de nombreux éléments d’addition, ce qui suscite l’existence de nombreux alliages de titane aux propriétés mécaniques et microstructurales variées [Besse, 2010]. Le titane possède deux phases thermodynamiquement stables que sont la phase α (phase basse température) et la phase β (phase haute température).

Il présente une transformation allotropique de type martensitique aux environs de 882°C. Cette température correspond à la température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ que l’on appelle également température de transus β , notée T_β . Sa valeur dépend des éléments d’addition présents (en insertion ou en substitution), et donc de la pureté du métal [Besse, 2010]. La transformation $\beta \rightarrow \alpha$ est une transformation qui présente des caractéristiques de type martensitique, sans diffusion, selon le mécanisme proposé par Burgers [Burgers, 1934]. Ainsi, pour passer d’une structure cubique centrée à une structure hexagonale compacte, cela nécessite un faible déplacement des atomes (inférieur à une distance interatomique) et d’un léger réarrangement de ces atomes (voir figure 8).

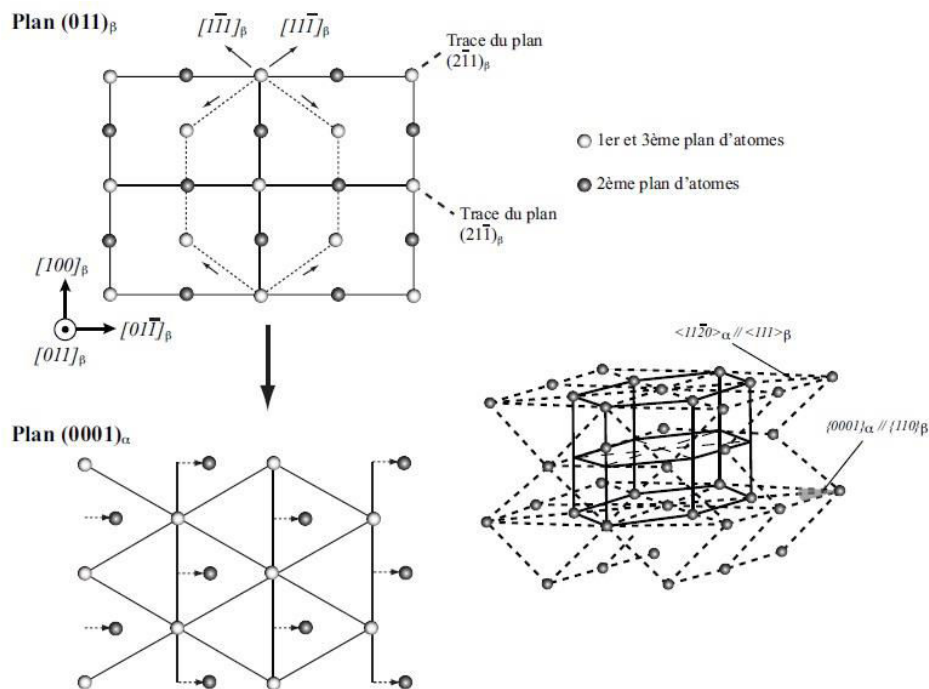


Figure 8. Transformation allotropique $\beta \rightarrow \alpha$ du titane pur [Burgers, 1934; Settefrati, 2012].

Les phases α et β ont des relations d’orientations mutuelles mises en évidence par les relations de Burgers :

$$\begin{aligned} \text{Plans: } (0001)\alpha // (110)\beta \\ \text{Directions: } \langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha / \langle 111 \rangle \beta \end{aligned}$$

Ceci a été confirmé par J. B. Newkirk and A. H. Geisler [Newkirk, 1953 ; Lutjering, 1998].

En-dessous de 882°C, la phase α est stable aux basses températures. Sa structure cristallographique est hexagonale pseudo-compacte avec les paramètres de maille : $a = b = 2,9505 \text{ \AA}$ et $c = 4,6826 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1294 (1995).

Le tableau 9 présente quelques caractéristiques de la phase α stable du titane pur à 25°C.

| | Titane α (à 25°C) |
|--------------------------------------|--|
| Type de structure cristallographique | Mg |
| Symbole de Pearson | hP2 |
| Groupe d'espace | P6 ₃ /mmc (194) |
| T $_{\beta}$ | 882 °C |
| Paramètres de maille | a= 2,9505 Å c=4,6826 Å c/a=1,587 |
| Coefficient de dilatation thermique | 8,36 μK^{-1} |
| Conductivité thermique | 14,99 W/mK |
| Résistance électrique | 564,9 n Ωm |
| Module d'élasticité | 115 GPa |
| Module de cisaillement | 44 GPa |
| Coefficient de Poisson | 0,33 |

Tableau 9. Propriétés physiques d'un alliage de titane α de haute pureté (>99.9%) [Leyens, 2008].

La phase β est stable aux hautes températures (au-dessus de 882°C et jusqu'à sa température de fusion 1670°C). Elle possède une structure cristallographique cubique centrée avec les paramètres de maille: $a = b = c = 3,3065 \text{ \AA}$, selon la fiche JCPDS 44-1288 (1995). Le groupe d'espace de la phase β est Im3m (229), avec pour symbole de Pearson cI2.

La cristallographie du titane pur peut être représentée comme le schéma de la figure 9.

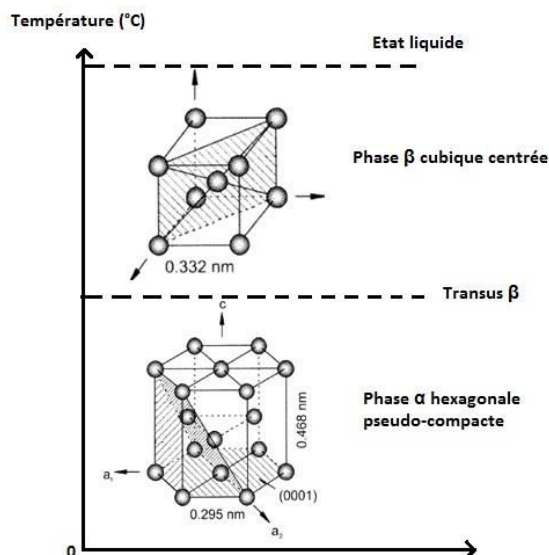


Figure 9. Cristallographie du titane pur [Combres, 2013].

Certaines des propriétés physico-chimiques du titane pur sont présentées dans le tableau 10.

| <u>Propriétés</u> | <u>Valeurs correspondantes</u> |
|--|--------------------------------|
| Masse atomique | 47,867 +/- 0,001 u.a.m. |
| Masse volumique | 4,51 g.cm ⁻³ |
| Etats d'oxydation | 2, 3, 4 |
| Température de fusion | 1 670°C |
| Température de transformation allotropique (transus β noté T_β) | 882°C |
| Module d'élasticité | 110 GPa |
| Coefficient de Poisson | 0,33 |
| Limite d'élasticité à 0,2% de déformation plastique | 260 MPa |
| Résistance maximale à la traction | 350 MPa |
| Allongement à la rupture | 40% |
| Conductivité thermique à 20°C | 16,7 J/m.s.°C |
| Résistivité électrique | 47,8.10 ⁻⁸ Ω.m |
| Coefficient de dilatation | 8,5.10 ⁻⁶ m/°C |
| Magnétisme | Non |

u.a.m. (unité de masse atomique).

Tableau 10. Quelques caractéristiques physico-chimiques du titane pur [Combres, 1999 ; Robert, 2007].

La température du transus β et la température de fusion d'un alliage de titane dépendent des éléments d'addition dans l'alliage. Chaque alliage de titane possède ainsi une température de transus β et une température de fusion qui lui est propre.

2.5 Les alliages de titane

Le titane, élément de transition, peut former des solutions solides avec des éléments d'addition. Cela donne une gamme étendue et variée d'alliages de titane. Selon les alliages formés, les propriétés microstructurales et mécaniques changent. Des éléments d'addition tels que le molybdène par exemple vont améliorer la résistance à la corrosion des alliages de titane [Oliveira, 2007, 2008].

Dans la plupart des cas, l'ajout d'éléments d'alliage va déplacer les domaines d'existence des phases α et β et modifieront les paramètres de maille [Combres, 2013]. Le tableau 3 ci-dessous donne quelques exemples d'éléments qui sont α -gènes, β -gènes ou neutres.

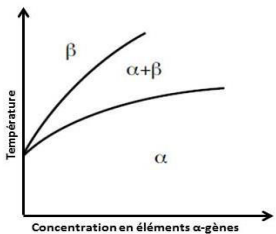
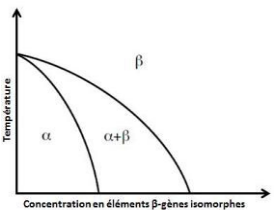
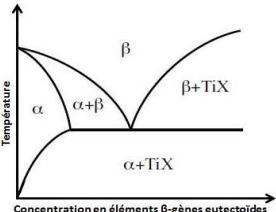
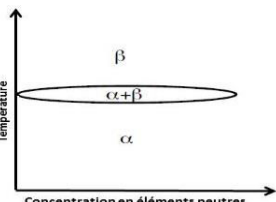
| Eléments | | Influence des éléments d'alliage Diagramme de phases | Insertion | Substitution |
|-----------------|----------------------|---|--|---|
| α -gènes | |  | O ₂ , C, N ₂ , B | Al |
| β -gènes | β -isomorphes |  | | Mo, V, Nb, Ta |
| | β -eutectoides |  | H ₂ | Mn, Fe, Cr, Si, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au |
| Neutres | |  | | Zr, Sn, Hf, Ga |

Tableau 11 : Exemples d'éléments α -gènes ou β -gènes.

Les éléments d'addition dits α -gènes stabilisent la phase α , en augmentant à la fois le domaine de phase α et la température du transus β .

Les éléments d'addition dits β -gènes stabilisent la phase β en augmentant le domaine de phase β et en abaissant la température du transus β (Figure 9). Parmi les éléments β -gènes, on

distingue les éléments β -isomorphes (miscibles en toute proportion dans la phase β) des éléments β -eutectoïdes (qui peuvent former des précipités) [*Combres*, 2013].

Il existe également des éléments dits neutres qui ont une légère influence sur la température de transformation. Ces éléments n’ont pas de solubilité préférentielle que ce soit dans la phase α ou dans la phase β .

Les éléments d'addition peuvent avoir une influence sur les propriétés mécaniques des alliages de titane les contenant, comme le montre le tableau 12 [*Combres*, 1999 ; *Pionnier*, 1997].

| Eléments d'addition | Type | Influence de l'élément dans un alliage de titane |
|--------------------------|--------|--|
| Eléments en insertion | | |
| H | β-gène | -Pas d'influence sur les propriétés mécaniques -Baisse de ductilité lorsqu'il y a précipitation d'hydrures (pouvant être empêchée si H est piégé par des fractions volumiques de phase β) |
| O | α-gène | -Durcit la phase α -Réduit la ductilité du matériau |
| N | | -Augmente la résistance mécanique -Réduit la ductilité du matériau -Influence semblable à celle de l'oxygène |
| C | | -Réduction de la ductilité (quand > 1 000ppm) -Influence semblable à celles de l'oxygène et l'azote |
| Eléments en substitution | | |
| Al | α-gène | -Durcit la phase α -Augmente la résistance mécanique -Réduit la ductilité -Améliore la tenue au fluage -Al < 7% évite la précipitation locale de phases fragilisantes α ₂ (=Ti ₃ Al) |
| Mo | β-gène | -Améliore la résistance mécanique, la ductilité et le fluage à moyenne température -Augmente la tenue à l'oxydation (donc la résistance à la corrosion) |
| V | | -Améliore la résistance mécanique -Diminue la tenue à l'oxydation |
| Fe | | -Améliore le compromis résistance mécanique-ductilité-fluage moyenne température -Diminue la valeur du transus β -Permet de travailler à basses températures |
| Si | | -Précipitation de siliciures améliorant la tenue au fluage - <1 % limite une réduction trop importante de la ductilité |
| Cr | | -Améliore la résistance mécanique -Réduit la ductilité |
| Zr | neutre | -Durcit les phases α et β -Améliore le compromis résistance mécanique-ductilité pour tous les alliages α+β |
| Sn | | -Durcit la phase α -Améliore le fluage et le compromis résistance mécanique-ductilité aux températures cryogéniques |

Tableau 12. Influence des éléments d'addition dans les alliages de titane sur leurs propriétés.

Le titane possède une grande affinité avec des éléments interstitiels tels que l’oxygène, l’hydrogène, l’azote ou le carbone qui vont profondément changer les propriétés mécaniques du matériau. La dureté et la résistance mécanique vont être augmentées tandis que la ductilité et la ténacité vont chuter.

L’influence des éléments interstitiels peut être mise en évidence par la notion d’oxygène équivalent :

$$\%O_{2eq} = \%O_2 + 2(\%N_2) + 0.67(\%C)$$

Une augmentation de 0,1% O_{2eq} implique une élévation de 123 MPa en résistance mécanique [Tricot, 1988].

C’est pourquoi les traitements thermiques doivent être faits sous vide, et l’ouverture des fours utilisés, sous argon. Cela évite un durcissement trop important et fragilisant du matériau.

L’influence des éléments d’alliages est souvent décrite par deux paramètres :

-le pourcentage en masse d’aluminium équivalent (% Al_{eq}) tenant compte de la teneur en éléments α -gènes :

$$Al_{eq}(\%mass) = Al + \frac{Sn}{3} + \frac{Zr}{6} + 10.O_2$$

-le pourcentage en masse de molybdène équivalent (% Mo_{eq}) tenant compte de la teneur en éléments β -gènes :

$$Mo_{eq}(\%mass) = Mo + \frac{V}{1,5} + \frac{Cr}{0,6} + \frac{Fe}{0,35} + \frac{Cu}{1,3} + \frac{Ni}{3,6}$$

Les pouvoirs stabilisants des éléments d’addition sur les phases α ou β sont ainsi donnés par les coefficients correspondants.

Une représentation graphique $Al_{eq}(\%mass) = f(Mo_{eq}(\%mass))$ permet de donner une classification des alliages de titane selon leur composition (Figure 10 et Tableau 13).

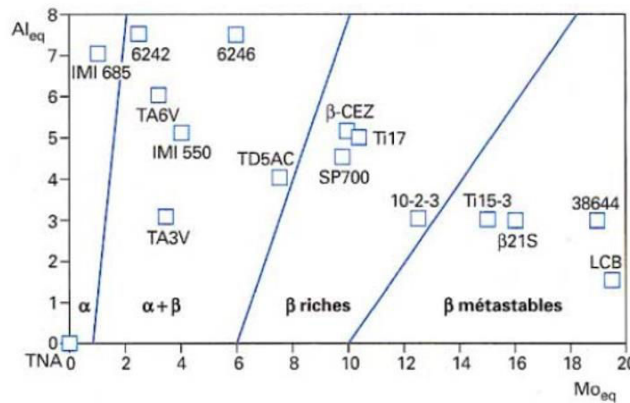


Figure 10. Diagramme $Al_{eq}(\%mass) = f(Mo_{eq}(\%mass))$ (TNA : Titane non allié) [Combres, 1997].

| Alliages | Equation |
|----------------------------|------------------------------|
| α et quasi α | $Mo_{eq} < 1 + 0,125Al_{eq}$ |
| $\alpha + \beta$ | $Mo_{eq} > 1 + 0,125Al_{eq}$ |
| β riches | $Mo_{eq} > 6 + 0,5Al_{eq}$ |
| β métastables | $Mo_{eq} > 10 + Al_{eq}$ |
| β | $Mo_{eq} > 27 + Al_{eq}$ |

Tableau 13. Classification des alliages de titane selon Al_{eq} et Mo_{eq} [Combres, 1997].

On distingue trois grandes familles d'alliages de titane que sont les alliages de type α , de type $\alpha+\beta$ et les alliages de type β selon leurs proportions de phase retenues à la température ambiante [Combres, 1999].

2.5.1 Les alliages α [Combres, 2013]

Les alliages α sont des alliages 100% α à température ambiante. Ils contiennent principalement des éléments d'addition de type α -gène ou neutre avec une teneur inférieure à 9% pour éviter la formation de la phase fragilisante telle que Ti_3Al [Pionnier, 1997]. Grâce à leur structure quasiment monophasée à température ambiante, ces alliages ont une bonne soudabilité. Ils ont une résistance mécanique moyenne et sont tenaces mais ont une formabilité à froid non évidente. Leurs propriétés mécaniques sont plus faibles que celles des autres catégories d'alliages [Combres, 2013].

Le titane pur (Ti CP) fait partie de cette catégorie.

Exemples: TIMETAL 35A et TIMETAL XT de compositions respectives 0,18O-0,03N-0,08C-0,2Fe et 0,5Fe-0,6Si-0,15O-0,1C-0,03N.

2.5.2 Les alliages $\alpha+\beta$ [Combres, 2013]

Les alliages $\alpha+\beta$ sont des alliages qui contiennent à la fois de la phase α et de la phase β .

On distingue trois catégories parmi ces alliages :

- les alliages **quasi- α** qui ont peu de phase β stable et qui sont proches des alliages α . De faibles quantités d'éléments β -gènes (environ 2%) sont ajoutées aux alliages monophasés α . D'où la stabilité possible de la phase β . Ceci améliore la forgeabilité à froid de l'alliage [Pionnier, 1997].

Exemple : TIMETAL 6242 de composition chimique 6Al-2Sn-4Zr-2Mo-0,08Si.

- les alliages **$\alpha+\beta$** (alliages biphasés) qui contiennent entre 5 et 20% de phase β . Une grande variété de microstructures peut être obtenue pour ces alliages, leur conférant ainsi des propriétés mécaniques variées. Cela dépend des éléments d'addition et de leur quantité, des traitements thermiques ainsi que des vitesses de refroidissement définis. Un des plus connus est l'alliage Ti-6Al-4V, très utilisé dans l'aéronautique, puisqu'il possède un bon rapport résistance mécanique/ductilité. Une microstructure de trempe constituée de la phase martensitique α' (phase hexagonale similaire à la phase α) peut également être observée selon les compositions.

2.5.3 Les alliages β [Combres, 2013]

- les alliages β **métastables** ont une capacité à retenir 100% de la phase β métastable à température ambiante à l’issue d’un traitement thermique de mise en solution, effectué à une température supérieure à la température du transus β , suivi d’une trempe. La phase β métastable se transforme alors en phases α et β stables avec 25 à 35% de phase β . Ces alliages peuvent posséder une résistance mécanique très élevée (au-delà de 1 300MPa), selon la morphologie de la phase α formée lors d’un revenu. Cependant, au-delà de 1300MPa, on observe une ductilité réduite, ce qui limite les applications industrielles [Ivasishin, 2005]. Quelques exemples de compositions chimiques sont présentés dans le tableau 14.

| Nom | Composition |
|-----------------------|------------------------|
| TIMETAL 17 | Ti-5Al-2Sn-4Mo-2Zr-4Cr |
| TIMETAL 10-2-3 | Ti-3Al-10V-2Fe |
| TIMETAL 21S | Ti-15Mo-3Nb-3Al-0,2Si |
| TIMETAL 555 | Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr |
| TIMETAL LCB | Ti-1,5Al-6,8Mo-4,5Fe |

Tableau 14. Exemples d’alliage de titane β -métastables et leurs compositions chimiques.

Les alliages β ne possèdent que de la phase β à température ambiante et sont complètement stabilisés par la présence d’une quantité importante en éléments β -gènes. Ces alliages ont une bonne formabilité à froid et ont une bonne soudabilité [Dehghan-Manshadi, 2011].

Cette classification des alliages se résume dans le diagramme pseudo-binaire présenté sur la figure 11.

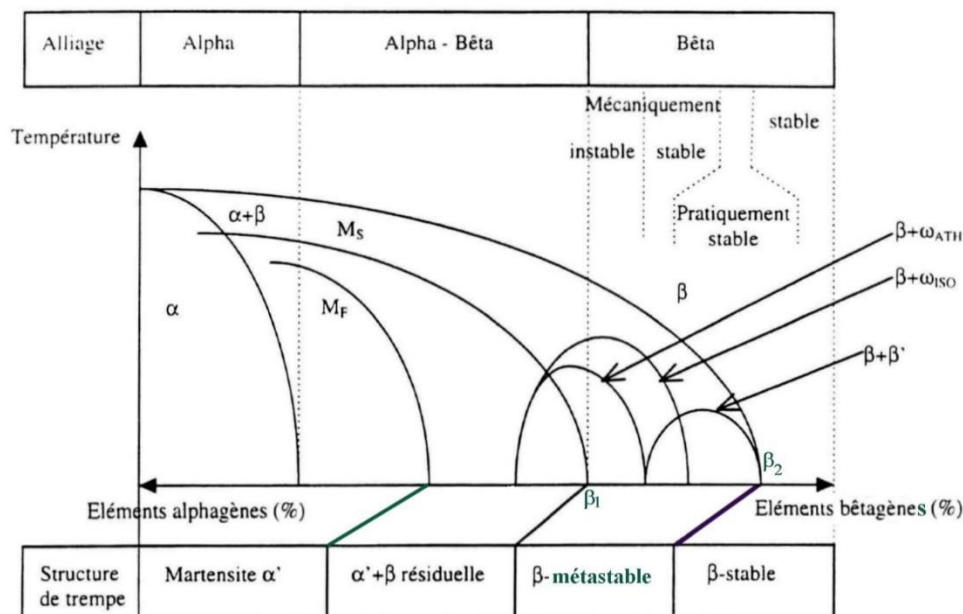


Figure 11. Diagramme pseudo-binaire d’équilibre représentant schématiquement la classification des alliages de titane avec les phases obtenues par trempe [Combres, 2013 ; Pionnier, 1997 ; Abdel-Hady Gepreel, 2013].

Les propriétés mécaniques d’un alliage obtenues dépendent des traitements thermiques effectués, des vitesses de chauffage et de refroidissement, et, principalement, de la microstructure, en particulier, de la morphologie, de la fraction volumique, de la taille et de la répartition de la phase α dans la matrice β [Dehghan-Manshadi, 2011]. Une modification de la microstructure implique donc des propriétés mécaniques et de formabilité à froid différentes.

La microstructure constitue l’ensemble des phases présentes à température ambiante aux morphologies et propriétés différentes. Plusieurs phases (stables ou instables) peuvent coexister au sein des alliages de titane.

2.6 La microstructure et les différentes phases dans les alliages de titane

2.6.1 Intérêt du contrôle de la microstructure

Nous avons jusqu'ici principalement évoqué l'existence de deux phases que sont la phase α et la phase β .

Selon le traitement thermique ou thermomécanique employé, d'autres phases peuvent apparaître.

Lorsque les alliages de titane β sont traités thermiquement au-dessus de la température de transus β , ils ne possèdent généralement que de la phase β . En refroidissant en-dessous de la température du transus β , la phase β peut se transformer en de multiples phases stables ou instables. Cela dépend des éléments d'addition qui constituent l’alliage et de la vitesse de refroidissement. Lors d'un refroidissement rapide (trempe à l'eau ou à l'huile), la phase β peut subir une transformation martensitique et peut devenir ainsi de la phase α' (de structure cristallographique hexagonale pseudo-compacte) ou α'' (de structure cristallographique orthorhombique). Plus il y a d'éléments d'addition stabilisateurs de la phase β , plus, lors d'un refroidissement rapide, la phase β aura tendance à se transformer sous forme de phase α'' plutôt que sous forme de phase α' .

Lors d'un refroidissement lent, la phase β peut se transformer en phase α avec une microstructure dite de Widmanstätten par les processus de nucléation et de croissance de la phase α aux joints de grains β . La morphologie de la phase α dépend de la vitesse de refroidissement et des éléments d’alliages. Elle peut être sous forme lamellaire, aciculaire ou globulaire. Plus la vitesse de refroidissement est importante, plus la structure lamellaire s’affine.

Dans les alliages ayant une teneur élevée en éléments β -gènes, la phase β peut être entièrement retenue à température ambiante suite à un refroidissement rapide (trempe). La phase β stable à haute température est donc retenue sous forme de phase β métastable à température ambiante. Lorsque la vitesse de refroidissement est lente, de la phase α peut précipiter au niveau des joints de grains β mais aussi à l’intérieur des grains β . Le vieillissement conduit à une augmentation significative de la résistance mécanique de l’alliage, cela induit cependant une chute de la ductilité. Il est toutefois possible de trouver un bon compromis entre résistance mécanique et ductilité en choisissant des conditions de vieillissement en temps et températures adéquates. Les hautes résistances mécaniques obtenues lors du vieillissement des

alliages β seraient obtenues par la présence de nano-précipités de phase α qui induit un nombre important d’interfaces α/β qui gênent la mobilité des dislocations [Dehghan-Manshadi, 2011].

Pour ces alliages, on peut également observer de la phase ω athermique qui se forme dans la phase β lors d’une trempe, sous forme de précipités très fins. La phase α peut alors, sous certaines conditions, se former à partir de cette phase ω .

La phase ω est souvent indésirable car elle suscite généralement une fragilisation importante du matériau la contenant [Banerjee, 2006]. Pour éviter sa formation, le traitement thermomécanique doit être contrôlé.

Dans les parties qui suivent sont détaillées les phases métastables pouvant apparaître au sein des alliages de titane de façon générale.

2.6.2 Les phases martensitiques α' et α''

2.6.2.1 La martensite α'

La martensite α' possède une structure hexagonale identique à celle de la phase α d’équilibre. Elle est de même composition que la phase mère β .

Les relations d’orientation entre les phases α' et β sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\text{Plans: } & (0001)\alpha' // (110)\beta \\ \text{Directions: } & \langle 11\bar{2}0 \rangle \alpha' / \langle 111 \rangle \beta\end{aligned}$$

La martensite α' se forme selon un mécanisme displacif dans les alliages de titane α et α/β quand la teneur en éléments β -gènes est faible ($\%Mo_{\text{éq}} < 5$) et pour des vitesses de refroidissement rapides.

Dans les cas des alliages β -métastables et des alliages très stables, cette phase ne précipite pas car la température de début de transformation martensitique M_s se situe en dessous de la température ambiante. La valeur de la température M_s dépend de la composition chimique de l’alliage.

2.6.2.2 La martensite α''

La martensite α'' possède une structure cristallographique orthorhombique intermédiaire entre celle de la phase α et celle de la phase β .

Les relations d’orientation entre la phase α'' et la phase β sont de type :

$$\begin{aligned} \text{Plans: } & (001)\alpha'' // (110)\beta \\ \text{Directions: } & \langle 101 \rangle \alpha'' / \langle 111 \rangle \beta \end{aligned}$$

Elle est induite par un faible déplacement des positions atomiques de la phase α et peut apparaître suite à un léger cisaillement de la phase β de type $\{112\}\langle 111 \rangle_{\beta}$. Elle peut être issue de la phase β transformée lors d’une trempe lorsque la teneur en éléments β -gènes est supérieure à 5% ($\%Mo_{eq} > 5\%$).

2.6.3 La phase ω [Banerjee, 2006]

La phase ω a une structure hexagonale. On peut la retrouver sous forme athermique ou isotherme (après revenu à basse température). Nous pouvons également avoir de la phase ω sous contrainte.

2.6.3.1 Phase ω athermique : ω_{ath}

La phase ω athermique peut se former depuis le domaine β lors d’une trempe sous forme de précipités très fins (de 2 à 5nm) pour les alliages suffisamment riches en éléments β -gènes. [Pionnier, 1997]. Elle est appelée également ω de trempe.

Les relations d’orientations entre cette phase et la phase β sont de type :

$$\begin{aligned} \text{Plans: } & (11\bar{2}0)\omega_{ath} // (110)\beta \\ \text{Directions: } & \langle 0001 \rangle \omega_{ath} / \langle 111 \rangle \beta \end{aligned}$$

La transformation $\beta \rightarrow \omega_{ath}$ a un caractère displacif et sans diffusion [Contrepois, 2011 ; Prima, 2006]. Un refroidissement rapide ne peut la supprimer [Combres, 1997].

2.6.3.2 Phase ω isotherme : ω_{iso}

Elle possède la même structure cristallographique que la phase ω_{ath} . Cette phase peut être obtenue suite à un vieillissement de la phase β trempée (revenu entre 200 et 400°C environ) [Pionnier, 1997]. Nous parlons aussi de phase ω de revenu. Sa précipitation est liée à la présence de la phase ω_{ath} et implique un phénomène de diffusion [Prima, 2006].

2.6.3.3 Phase ω induite sous contrainte : ω_s

La phase ω_s se forme sous l’action d’une contrainte extérieure. Dans les alliages de titane β -métastables, elle se forme souvent suite à un maclage de type $\{332\}\langle 113 \rangle$ [Pionnier, 1997].

Lorsqu’on augmente la teneur en éléments β -gènes, la phase ω ne précipite plus puisqu’elle devient instable.

Les caractéristiques des différentes phases pouvant exister au sein des alliages de titane sont synthétisées dans le tableau 15.

| Phases | Structures cristallographiques | Caractéristiques |
|----------------------------|--------------------------------|--|
| α | Hexagonale compacte | Phase stable issue de la décomposition de la matrice β . Composition chimique différente de celle la phase β . Phase obéissant aux relations de Burgers. |
| α_{GB} | | Précipitation de phase α aux joints de grains β au premier stade de refroidissement. |
| α_{WGB} | | Phase α de type Widmanstätten qui précipite à partir de α_{GB} . |
| α_P | | Phase α primaire intragranulaire : phase α à l’équilibre issue d’un traitement de mise en solution dans le domaine $\alpha+\beta$. |
| α_S | | Phase α secondaire intragranulaire : produit de la transformation de la phase β lors d’un revenu. |
| 2α | Hexagonale | Phase ayant des paramètres de maille identiques à ceux de la phase α , sans relation de Burgers avec la phase β . |
| α_2 (Ti_3Al) | | Structure ordonnée de la phase β , de type hexagonale. Phase durcissante et très fragilisante apparaissant dans des domaines de températures allant de 450°C à 700°C lors d’un maintien prolongé. |
| α' | | Même composition chimique que celle de la phase β dont elle est issue. Deux mécanismes de formation : -par trempe rapide (pour des alliages avec $\%Mo_{eq}<5$) -par décomposition de la phase β sous l’effet d’une contrainte extérieure: martensite d’écrouissage (SIM, Stress Induced Martensite). |
| α'' | Orthorhombique | Phase martensitique apparaissant dans les alliages de titane ayant une teneur en éléments β -gènes élevée. Peut apparaître dans certains alliages sous l’effet d’une contrainte extérieure. |
| ω | Hexagonale simple | Produits de la transformation de la phase β lorsque l’alliage est suffisamment enrichi en éléments β -stabilisants. |
| ω_{ath} | | Transformation de β lors d’une trempe rapide d’alliages suffisamment riches en éléments β -gènes. |
| ω_{iso} | | Transformation de β lors d’un revenu effectué entre 200°C et 400°C environ. |
| ω_s | | Formée sous l’action d’une contrainte extérieure. Formation souvent associée au maclage de type $\{332\}<113>$ dans les alliages de titane β -métastables. |
| β | Cubique centrée | Phase stable à haute température. |
| β' | | Phase apparaissant dans les alliages fortement β -gènes par décomposition spinodale de la phase β . Précurseur de la phase α . |

Tableau 15: Principales phases pouvant exister dans les alliages de titane [Pionnier, 1997 ; Prima, 2000].

3 Corrosion marine, généralités et cas du titane et de ses alliages

3.1 Corrosion en atmosphère marine

La corrosion atmosphérique se produit en fonction des saisons, des intempéries et des cycles jour/nuit. Le matériau exposé à l’atmosphère marine subit des périodes de condensation et de séchage. La période de séchage correspond à une plus faible corrosion. Cependant, pendant cette période, la présence des polluants sur le matériau peut conduire à une corrosion accélérée ou à un début de corrosion par piqûres (dû aux ions chlorures). Ces polluants peuvent être éliminés en cas de pluies. Ces périodes de séchage peuvent conduire à une ré-oxydation des produits de corrosion [*Philibert*, 2002].

L’environnement marin doit être considéré comme un milieu aqueux dynamique, contenant des sels dissous, des gaz, des composés organiques, des solides non dissous et des micro-organismes vivants [*Creus*, 2013].

Un litre d’eau de mer contient de 30 à 40 g de sels dissous et une dizaine de milligrammes de matières en suspension. Selon la zone géographique et selon la saison, la masse totale de sels dissous peut varier [*Creus*, 2013]. La grandeur physique qui qualifie ce phénomène s’appelle la salinité. Cette dernière est comprise entre 33 et 37‰ dans la quasi-totalité des mers de la planète (97%). La salinité est donc variable mais les proportions des différents éléments qui constituent l’eau de mer sont constantes. La salinité s’exprime par la relation $S(\text{‰}) = 1,807 \text{ Cl}(\text{‰})$. Les autres ions tels que les ions bromures et iodures sont remplacés par une quantité équivalente d’ions chlorures. Une importante salinité conduit à une importante conductivité électrique de l’eau de mer. L’eau de mer a une résistivité de l’ordre de 20 $\Omega \cdot \text{cm}$ (cent fois supérieure à la résistivité de l’eau douce). Ceci conduit à des couplages galvaniques importants même sur des grandes distances [*Creus*, 2013].

L’eau de mer contient également différents gaz dissous, et principalement du dioxygène O_2 acteur majeur de la corrosion marine. La teneur en oxygène varie également selon la zone géographique, les saisons mais aussi en fonction de la profondeur [*Creus*, 2013].

L’eau de mer peut être assimilée à un électrolyte dont la valeur du potentiel hydrogène pH est souvent comprise entre 7,5 et 8,5 [*Creus*, 2013].

La teneur en sels dissous, la valeur du pH et la corrosion galvanique sont les éléments sur lequel nous nous sommes focalisés durant la thèse (Cf. Chapitre II).

3.2 Différents types de corrosion possibles

Il existe plusieurs types de corrosion.

On distingue la corrosion à chaud de la corrosion aqueuse. La corrosion à chaud, appelée également corrosion sèche, apparaît lorsque le métal est exposé à un gaz oxydant (oxygène, soufre, ...) à haute température. Elle se produit en l’absence d’électrolyte. En revanche, en présence d’un électrolyte tel que l’eau de mer, il s’agit de corrosion humide appelée également corrosion aqueuse. Diverses formes de corrosion aqueuse existent [*Landolt*, 2003].

La corrosion uniforme

Cette forme de corrosion est la plus répandue. Elle correspond à une dégradation du métal relativement régulière sur l’ensemble de sa surface.

La corrosion galvanique ou bimétallique

Ce phénomène apparaît lorsque deux métaux différents sont en contact au sein d’un même électrolyte. La différence des potentiels entre les deux métaux est à l’origine de la corrosion galvanique. Les deux métaux ne résistent pas de la même façon face à l’environnement. Lorsqu’ils sont mis en contact, c’est le métal le moins noble au contact de l’électrolyte qui sera dégradé en premier.

Les potentiels des métaux dans un environnement particulier peuvent être classés en créant ainsi une série galvanique (tableau 16).

| Métal | E_{cor}/V |
|--|--------------|
| Magnésium | -1.4 |
| Zinc | -0.8 |
| Aluminium et alliages d’aluminium | -0.8 à -0.5 |
| Acier courant, fonte | -0.5 à -0.4 |
| Laiton | -0.2 à -0.05 |
| Acier inoxydables type 304, actif | -0.3 |
| Acier inoxydable type 316, actif | -0.2 |
| Plomb | -0.3 |
| Laiton 60-40 | -0.26 |
| Cuivre | -0.07 |
| Nickel passif | 0.1 |
| Aciers inoxydables types 304 et 316, passifs | 0.2 |
| Graphite | 0.5 |

Tableau 16. Classement de quelques matériaux selon leurs potentiels de corrosion dans une eau de mer agitée et saturée en air [*Landolt*, 2003].

La corrosion par piqûres

Ce type de corrosion est localisé et affecte principalement des matériaux passivés, c’est-à-dire protégés par une mince couche d’oxyde formée à leurs surfaces. Elle est produite par des anions, principalement par les ions chlorures, bromures et iodures et d’un oxydant. Les pièces concernées par ce phénomène apparaissent rapidement perforées avec des cavités de l’ordre de quelques dizaines de micromètres de diamètre, sans qu’une importante quantité de matière ne soit forcément consommée [*Philibert*, 2002 ; *Landolt*, 2003].

La corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion est localisée au niveau des joints de grains.

Les aciers inoxydables ferritiques seraient moins sensibles que les aciers inoxydables austénitiques à ce type de corrosion. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, des carbures de chrome peuvent précipiter au niveau des joints de grains (selon le traitement thermique). Ceci provoque une déchromisation de la matrice qui ne peut alors plus être passivée. La matrice devient l’anode et les carbures de chrome deviennent cathodiques [Philibert, 2002].

Certains alliages d’aluminium sont sensibles à la corrosion intergranulaire, notamment les alliages Al-Cu (série 2000) qui durcissent par précipitation de la phase Al_2Cu (ou phase θ). Sous certaines conditions de traitements thermiques (revenu à 200°C), les sites précurseurs de la phase θ sont localisés au niveau des joints de grains. Ainsi cette phase devient plus noble que la matrice, les régions proches des joints de grains deviennent l’anode car elles sont appauvries en cuivre. C’est cet appauvrissement en cuivre aux joints de grain qui suscitent la corrosion intergranulaire de cette famille d’alliages d’aluminium. Plus la teneur en cuivre est élevée et plus le potentiel de corrosion augmente [Landolt, 2003]. C’est ce qui explique en partie pourquoi les cupro-aluminiums (Cu-Al) résistent à l’eau de mer et pas les alliages d’aluminium Al-Cu. La formation de piles de corrosion entre les précipités et la matrice est à l’origine de la corrosion intergranulaire, pouvant être accélérée par l’environnement tel que l’eau de mer par exemple.

La corrosion sous tension ou sous contrainte

La corrosion sous tension est l’association de contraintes résiduelles ou appliquées avec une attaque chimique par l’environnement. Cela provoque des petites fissurations se propageant rapidement et pouvant ainsi provoquer la rupture de la structure.

La corrosion bactérienne

Cette corrosion apparaît suite à la présence de bactéries s’agglomérant à la surface des matériaux. Elles accumulent des acides et des gaz dissous, ce qui conduit à la corrosion du matériau.

La corrosion par érosion et cavitation

Elle résulte de l’action conjuguée d’une réaction électrochimique et d’un enlèvement mécanique de matière souvent produit par le mouvement rapide d’un fluide. Cela peut conduire à la rupture des films passifs et susciter ainsi des vitesses de corrosion élevées sur des matériaux normalement protégés de l’environnement en condition statique.

La corrosion par courants vagabonds

Ce phénomène de corrosion trouve son origine suite à des installations électriques mal isolées conduisant à des fuites de courant dans les sols et par suite à la corrosion des pièces localisées dans le rayon d’activité de ces courants vagabonds.

La corrosion sélective (dealloying)

Elle résulte de la dissolution préférentielle d’un élément d’alliage. Le matériau devient alors poreux [Creus, 2013].

La corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse est issue de la formation d’une pile électrochimique résultant d’une différence de concentrations d’ions ou de gaz dissous dans l’électrolyte. Les ions et les gaz dissous n’accèdent pas au matériau de la même façon. La corrosion caverneuse apparaît dans des endroits où la concentration des ions et gaz dissous est la plus faible.

Il peut y avoir une attaque sélective du matériau dans les interstices, appelés aussi cavernes, peu accessibles à l’oxygène par exemple, c’est-à-dire là où la quantité d’oxygène dissous peut diminuer fortement si cet élément chimique est localement consommé par réaction cathodique.

En milieu marin, les principaux modes de corrosion sont tous susceptibles de se produire. Les particularités de l’eau de mer induisent aisément [Creus, 2013] :

- Des cas de corrosion galvanique (favorisée par la conductivité électrique élevée du milieu) ;
- La corrosion par piqûres et la corrosion caverneuse (favorisées par les ions chlorures) ;
- Et la biocorrosion (favorisée par l’activité biologique).

La corrosion marine se déroule de façon différente selon que le métal est immergé en permanence, en alternance avec des périodes de séchage, etc. Dans le cas qui nous concerne, le winch se trouve soit dans la zone d’éclaboussures (au mieux) soit dans une zone dite de marnage. La zone d’éclaboussures correspond, pour les ouvrages fixes en mer, à la zone située au-dessus des marées les plus hautes. La zone de marnage est comprise entre le niveau de l’eau à marée basse et le niveau de l’eau à marée haute. Le métal se trouve alors alternativement immergé et émergé.

3.3 Corrosion du titane et de ses alliages

Le titane et ses alliages sont réputés pour avoir une très bonne résistance à la corrosion de façon générale. Le titane est très réactif, il s’oxyde facilement dans l’air et dans l’eau. La

couche formée est une couche passive de TiO_2 qui protège la surface du titane de la corrosion. A l’interface entre le métal et la couche de TiO_2 , la couche d’oxydes est constituée de TiO et de Ti_2O_3 [Millet, 2012]. Lorsque cette couche est détériorée, le titane est susceptible de se corroder. Les paramètres majeurs qui influent sur les propriétés de cette couche d’oxydes sont le potentiel de corrosion, le pH et la température. Ce film est moins protecteur au niveau des joints de grains qu’au cœur des grains dans lesquels des secondes phases sont présentes [Shoesmith, 2010]. En théorie, la densité de l’oxygène dans TiO_2 est de $1,7\text{g/cm}^3$ [Wallace, 1992].

La figure 12 représente le diagramme de Pourbaix du TiO_2 , H_2O à 25°C montrant la stabilité du titane en milieu aqueux. Ce diagramme représente le potentiel réversible (calculé par l’équation de Nernst) en fonction du pH de l’environnement.

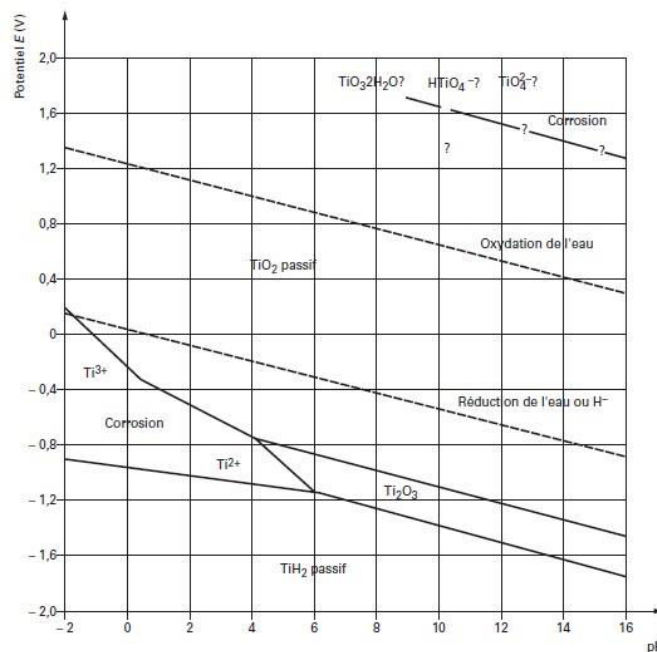


Figure 12. Diagramme de Pourbaix de TiO_2 , H_2O à 25°C [Millet, 2012].

Sur ce diagramme (figure 12), un pH compris entre 4 et 12 permet d’éviter la corrosion. Pour un pH inférieur à 4, le film peut se dissoudre et le titane devient actif, la couche d’oxydes devient instable, le titane se corrode. Ce phénomène est accéléré par une augmentation de la température [Shoesmith, 2010]. Le titane résiste mal à la corrosion en présence d’ions fluorures et dans les milieux fortement réducteurs [Millet, 2012].

Les alliages de titane peuvent être sujets à la corrosion caverneuse lorsqu’ils présentent des fissures et lorsqu’ils sont exposés, pour des températures au-delà de 70°C , à des solutions contenant des ions chlorures, bromures, iodures, fluorures et sulfates. Ils sont également sujets à la corrosion par piqûres lorsque le potentiel de corrosion du métal est supérieur au potentiel de piqûre du film d’oxyde dans un environnement donné. Grâce à la présence du film d’oxydes, le potentiel de piqûre est très élevé ($> 1\text{V}$), les alliages de titane sont ainsi généralement protégés de la corrosion par piqûres [Ishii, 2003].

Plus le potentiel de corrosion du titane est élevé (positif), plus le film d’oxydes formé est stable.

Certaines applications nécessitent une amélioration de la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages. Il existe divers moyens d’améliorer la résistance à la corrosion du titane [Ishii, 2003]:

- En augmentant l’épaisseur du film d’oxyde par le biais d’une anodisation ou oxydation thermique (formation du film à haute température allant de 600°C à 800°C durant 2 à 10 minutes suffit pour que la couche de TiO_2 formée résiste à des acides réducteurs mais aussi à l’absorption d’hydrogène sous un chargement cathodique ou dans des conditions d’hydrogène gazeux);
- Par une polarisation anodique (protection anodique) de l’alliage de titane en appliquant un courant anodique ou un couplage galvanique avec un métal plus noble afin de maintenir le film d’oxyde à la surface du matériau ;
- En réalisant des traitements de surface appropriés à l’usage du matériau ;
- En ajoutant des éléments d’alliages au titane qui améliorent la résistance à la corrosion du titane (cas du molybdène dans l’alliage TIMETAL 21S par exemple) ;
- En ajoutant des espèces oxydantes (qualifiées d’inhibiteurs de corrosion) au milieu réducteur pour permettre au film d’oxyde d’être stabilisé.

Ainsi la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages s’explique par la formation naturelle d’une couche de passivation en surface constituée d’oxydes de titane TiO_2 , protégeant le matériau des contraintes environnementales. Une couche de passivation peu poreuse empêche la pénétration d’ions environnants pouvant susciter la corrosion du matériau. Un procédé très utilisé par les industriels est l’oxydation anodique sulfurique qui permet d’augmenter l’épaisseur du film d’oxydes et de le rendre plus dense qu’il ne l’est naturellement dans l’atmosphère [Diamanti, 2007]. Souvent, une opération de colmatage fait suite car elle permet de rendre étanche ce film protecteur anodisé.

Le choix du traitement de surface ne consiste pas uniquement à améliorer la résistance à la corrosion du titane et de ses alliages, il permet également d’améliorer leurs propriétés tribologiques. Le coefficient de frottement du titane est trop élevé pour avoir un bon comportement tribologique. Cependant l’emploi de revêtements anti-usure permet d’utiliser le titane et ses alliages pour des applications mécaniques. Le point négatif des revêtements anti-usure actuels est qu’ils diminuent la résistance à la fatigue des matériaux revêtus [Combres, 1999]. L’objectif de cette étude étant d’envisager la conception de pièces mécaniques de structure telles que des pignons, un traitement de surface approprié doit être effectué. La résistance à la fatigue n’est pas un paramètre très important pour notre application étant donné que le winch a un fonctionnement discontinu au cours du temps. Nous avons fait le choix d’utiliser une technique du laboratoire en réalisant un traitement de surface de nitruration gazeuse susceptible d’améliorer la résistance au frottement d’alliages de titane et la résistance à la corrosion marine [Golden, 2007].

4 Traitement de surface par nitruration gazeuse

Le traitement de nitruration gazeuse d’un alliage est un traitement thermochimique effectué à haute température sous atmosphère d’azote. L’azote réagit alors avec l’alliage pour former une couche ou des précipités de nitrures à la surface ou en profondeur selon la température et le temps de maintien. En ce qui concerne le titane, on observe généralement une zone de diffusion constituée de α -Ti sursaturée en azote et une couche superficielle de TiN avec quelques fois la présence d’une couche Ti_2N sous-jacente.

Les intérêts de ce traitement reposent sur l’amélioration du comportement en corrosion (notamment en milieux peu agressifs), de la résistance à l’usure, au frottement, à l’abrasion et au grippage. La dureté superficielle est également fortement augmentée [Béranger, 2005 ; Malinov, 2004 ; Zhecheva, 2005]. Les duretés de TiN et de Ti_2N peuvent atteindre respectivement 3 000HV et 1 500HV [Zhecheva, 2005]. Les microduretés augmentent avec les temps et températures du traitement de nitruration [Zhecheva, 2006]. Les paramètres définis pour réaliser un traitement de nitruration gazeuse influent également sur la microstructure et sur l’épaisseur de couche de nitrures de titane obtenue. Une augmentation de la pression d’azote, du temps ou de la température suscite une augmentation de l’épaisseur de couche [Zhecheva, 2005].

Ce revêtement est utilisé par exemple pour des outils de coupe car il les protège de l’usure et confère une durée de vie plus étendue [Frêne, 2011].

Le nitrure de titane TiN cristallise dans le système cubique à faces centrées de type NaCl. Les atomes de titane forment un réseau cubique à faces centrées tandis que les atomes d’azote se situent dans les interstices octaédriques.

Quelques caractéristiques du nitrure de titane sont présentées dans le tableau 17.

| | | | |
|-----------------------------|--------------|---------------------------------|---|
| Paramètres de maille | a = 0.424 nm | Résistance à l’oxydation | Début dès 800°C à l’air |
| Groupe spatial | Fm3m | Résistance chimique | -Stable à T_{amb} (°C) -Attaque minime avec acides |
| Densité | 5.4 | Masse moléculaire | 64.95 g/mol |
| Dureté Vickers | 18 – 21 GPa | Module d’élasticité | 251 GPa |
| Point de fusion | 2950 °C | | |

Tableau 17. Quelques propriétés physico-chimiques du TiN [Montes De Oca-Valero, 2002].

La nitruration du titane et de ses alliages permettent également d’améliorer leur comportement en corrosion dans certaines solutions. Il a été montré par exemple [Gokul Lakshmi, 2006] l’intérêt d’un traitement de nitruration sur les alliages Ti-6Al-4V (TA6V, alliage α - β) et Ti-10V-3Al-2Fe (Ti-10-2-3, alliage β -métastable). En effet, après traitement et dans les conditions de traitements et d’essais choisis (électrolyte constitué de 15% de H_2SO_4), les potentiels de corrosion de ces alliages ont fortement augmenté, les densités de courant ont chuté et la vitesse de corrosion par an en a été améliorée comme le montre le tableau 18.

| 15% H ₂ SO ₄ | Ecorr (mV) | Icorr (μA/cm ²) | Vitesse de corrosion (mpy) |
|------------------------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|
| TA6V non nitruré | -356.2 | 38.48 | 13.18 |
| TA6V nitruré | 372.9 | 3.732 | 1.278 |
| Ti-10-2-3 non nitruré | -135.8 | 30.44 | 14.31 |
| Ti-10-2-3 nitruré | 341.3 | 8.518 | 2.713 |

Tableau 18. Synthèse des résultats des essais réalisés dans l'électrolyte constitué à 15% de H₂SO₄ [Gokul Lakshmi, 2006].

Les mêmes alliages ont cependant été testés dans un électrolyte différent dosé à 7.5% HCl et les résultats sont inversés comme le montre les valeurs reportées dans le tableau 19.

| 7.5% HCl | Ecorr (mV) | Icorr (μA/cm ²) | Vitesse de corrosion (mpy) |
|-----------------------|------------|-----------------------------|----------------------------|
| TA6V non nitruré | -299.8 | 13.35 | 4.509 |
| TA6V nitruré | -397.4 | 61.73 | 20.85 |
| Ti-10-2-3 non nitruré | -475.6 | 200 | 12.37 |
| Ti-10-2-3 nitruré | -586.8 | 380 | 65.18 |

Tableau 19. Synthèse des résultats des essais réalisés dans l'électrolyte constitué à 7,5% d'HCl [Gokul Lakshmi, 2006].

Ces résultats ont été obtenus pour une épaisseur de couche comprise entre 20 et 50μm.

Une autre étude montre qu'un traitement de nitruration gazeuse à 800°C pendant 4h sur l'alliage Ti-6Al-4V a conduit à une amélioration de la tenue au frottement et de la résistance en corrosion dans une solution de Ringer [Zhecheva, 2005]. Il en est de même pour des traitements de nitruration effectués à 850°C et 900°C pendant 12h avec une pression d'azote de 10⁵ Pa sur le Ti-6Al-4V, le traitement à 900°C étant celui qui améliore le mieux la tenue en corrosion de cet alliage dans la solution de Ringer parmi ces cas [Pohrelyuk, 2013].

Ainsi, selon les paramètres utilisés lors d'un traitement de nitruration (temps, température, pression d'azote), les résultats ne sont pas les mêmes concernant les propriétés de surface de l'alliage de titane traité. Nous verrons ce qu'il en est pour l'un des matériaux que nous avons sélectionné avec certaines conditions de traitement de nitruration gazeuse et dans certains électrolytes.

5 Les alliages de titane étudiés : Etude bibliographique

Selon le procédé thermomécanique et les traitements thermiques utilisés sur les alliages de titane, une large diversité des propriétés mécaniques peut être obtenue [Weiss, 1998 ; Lütjering, 1998]. Les propriétés mécaniques dépendent principalement de la microstructure du matériau, en particulier de la forme, de la taille et de la morphologie de la phase α [Lütjering, 1998]. De nombreuses études ont été faites sur les alliages de titane β -métastables montrant l’importance de la vitesse de chauffe durant un traitement thermique [Contrepolis, 2011 ; Ivasishin, 2005 ; Ivasishin, 2008].

Afin d’avoir des propriétés optimales pour les matériaux, nous avons choisi de travailler sur des alliages de titane β -métastables que sont le TIMETAL LOW COST BETA (LCB), TIMETAL 21S et TIMETAL 555. L’emploi de l’alliage Ti-6Al-4V n’a pas été jugé judicieux dans notre cas puisque, d’une part, ses propriétés mécaniques sont plus faibles que celles qu’on peut obtenir à partir des alliages β -métastables et d’autre part, car il résiste mal à la corrosion marine dû à la présence des éléments d’addition Al et V qui augmentent la vitesse de corrosion [Millet, 2012].

5.1 TIMETAL LOW COST BETA (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al)

Le TIMETAL LCB est un alliage industriel qui a été développé en tant qu’alliage à faible coût et à haute résistance mécanique (alliage β -métastable). Il a été utilisé dans les années 2000 pour fabriquer des ressorts de suspensions arrière pour l’automobile Volkswagen Lupo FSI (voiture allemande) [Leyens, 2008 ; Brewer, 1998]. Le fabricant des ressorts Muhr et Bender (Allemagne, Attendorn) a choisi d’adapter les procédés existants pour les aciers à la production de ressorts hélicoïdaux en titane, de façon à maintenir des coûts acceptables [Prima, 2000].

Ainsi, cet alliage a été sélectionné car il présente un prix avantageux comparé aux autres alliages de titane β . Son faible coût s’explique par l’utilisation de ferromolybdènes recyclés qui stabilisent la phase β et qui sont très répandus dans l’aciérie. Le LCB a été employé plutôt que le traditionnel Ti-6Al-4V (alliage $\alpha+\beta$) parce que le vanadium (onéreux) a été remplacé par du fer (moins coûteux) en tant qu’élément β -stabilisant. Les alliages de titane β -métastables possèdent d’excellentes propriétés mécaniques. Le TIMETAL LCB possède alors des propriétés mécaniques plus intéressantes que celles de l’alliage Ti-6Al-4V (alliage $\alpha+\beta$). Son module de cisaillement est faible et cet alliage assure une résistance mécanique élevée pouvant atteindre 1350MPa. La bonne ductilité observée pour cet alliage serait le résultat d’un processus thermomécanique donnant lieu à une microstructure constituée de grains fins avec une taille de grain de l’ordre de 3 μ m. Sa température de transus β est évaluée à environ 810°C. L’équivalent molybdène de ce matériau est estimé à $Mo_{\text{eq}} = 18,4\%$ selon O. M. Ivasishin et al. [Ivasishin, 2005], celui du Ti-6Al-4V étant de l’ordre de $Mo_{\text{eq}} = 2,5\%$ selon P.-J. Arrazola et al. [Arrazola, 2009].

Il a été sélectionné parmi les alliages de titane β , non seulement car il s’agit d’un alliage β -métastable mais également parce qu’il est moins onéreux.

Les transformations de phase de cet alliage ont été notamment étudiées en faisant des mesures de résistivité in situ avec une vitesse de chauffage continue de 2°C/min [*Prima*, 2000]. L’interprétation des résultats a donné au lieu aux conclusions suivantes :

- La phase ω_{iso} précipite dans la gamme de température entre 200°C et 350°C.
- Entre 350°C et 480°C, cette phase ω_{iso} disparaît au profit d’une phase α nanométrique.
- A partir de 480°C, il y a formation de la phase α d’équilibre.

Dans cet alliage, une précipitation de phases α nanométriques apparaît proche, mais toutefois à une certaine distance, des interfaces ω/β [*Nag*, 2009 ; *Azimzadeh*, 1998]. L’élément d’alliage Al est un élément déstabilisateur de la phase ω et un élément au contraire stabilisateur de la phase α . Ainsi, le rejet local dû à des éléments d’alliages tels que l’aluminium durant un revenu isotherme à basse température des précipités ω , favorise la nucléation de la phase α à proximité des précipités ω [*Nag*, 2009]. Au cœur des précipités ω , il a également été observé par microscopie électronique en transmission à haute résolution une transformation displacive conduisant à la formation de lattes nanométriques α [*Prima*, 2006].

Ainsi, lors d’un traitement thermique adapté, l’alliage Ti-LCB peut posséder une microstructure constituée de fines lamelles de phase α dans la matrice β granulaire. Ceci s’explique par la précipitation préliminaire de fines particules de phase ω qui sert de sites de nucléation pour la phase α . Une vitesse de chauffage lente crée le meilleur compromis entre la résistance mécanique et la ductilité de l’alliage, en particulier lorsque la taille des grains β est fine de l’ordre de 10 μ m. Lorsque la vitesse de montée en température est rapide, il n’y a pas formation de phase ω_{iso} , ce qui conduit à une microstructure constituée de phase α lamellaire relativement grossière conduisant à l’obtention de propriétés mécaniques moins intéressantes [*Ivasishin*, 2005].

5.2 TIMETAL21S (Ti-15Mo-2,7Nb-3Al-0,2Si)

L’alliage TIMETAL 21S est un alliage β -métastable qui possède une résistance mécanique élevée et une bonne formabilité à froid. Sa densité est faible (4,93 g/cm³) et sa température de transus β est de l’ordre de 807°C. Son équivalent molybdène est d’environ $Mo_{eq} = 15,8\%$ [*Malinov*, 2003]. Il a été développé par la société TIMET dans le but d’améliorer principalement la résistance à l’oxydation [*Brewer*, 1998 ; *Tal-Gutelmacher*, 2005 ; *documentation technique TIMET*], mais aussi, la stabilité thermique, la résistance à la déformation et la résistance mécanique à haute température des dispositifs utilisés en aéronautique.

Les alliages β -métastables sont susceptibles d’atteindre de très hautes résistances mécaniques en réalisant une mise en solution suivie d’une trempe puis d’un revenu. Il en est donc de même pour l’alliage TIMETAL 21S [*Malinov*, 2003]. Une déformation à froid telle que le laminage après la mise en solution trempée permet de créer des dislocations au sein du matériau qui, après recristallisation, trempe et revenu optimisera encore les propriétés mécaniques de l’alliage. Le TIMETAL 21S peut atteindre jusqu’à 1 500MPa de résistance mécanique à la traction [*Ivasishin*, 2008 ; *documentation technique TIMET*].

Ce matériau montre une résistance remarquable face aux fluides hydrauliques utilisés dans l’aéronautique tels que Skydrol et ce, à toute température [*documentation technique*

TIMET]. Le fluide hydraulique aérospace est l’un des milieux les plus corrosifs même pour les alliages de titane. Au-delà de 130°C, ce fluide forme un acide qui attaque le titane et peut conduire à sa fragilisation par l’hydrogène. Le TIMETAL 21S fait partie du peu d’alliages de titane qui résiste à cette attaque. Cet alliage est très utilisé dans l’aéronautique [**Leyens**, 2008].

Ainsi, il a été montré que le TIMETAL 21S à l’état de revenu (microstructure comprenant les phases α et β), exposé à un environnement hydrogène électrochimique de haute fugacité, résiste bien à l’hydrogène à température ambiante (ce qui n’est pas le cas pour l’alliage Ti-6Al-4V par exemple) [**Tal-Gutelmacher**, 2005].

De plus, cet alliage est très approprié pour faire des matériaux composites, il est compatible avec de nombreuses fibres céramiques et est relativement stable jusqu’à 816°C [**Rosenberger**, 1996 ; **Revelos**, 1995, *documentation technique TIMET*]. Des études sur le comportement du système fibre SiC (SCS-6)/matrice TIMETAL 21S ont été faites, les composites à matrice de titane renforcés par du SiC ont un fort intérêt pour des applications aéronautiques à hautes températures. Certaines études portent sur la résistance de ce matériau à l’exposition thermique à la fois isotherme et cyclique [**Osborne**, 2001 ; **Gundel**, 1994].

5.3 TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr)

L’alliage Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr est un alliage dérivé de l’alliage russe VT22 (Ti-5Al-5Mo-5V-1Fe-1Cr). Le TIMETAL 555 possède plus de chrome que le VT 22. L’ajout de chrome a un effet significatif sur les propriétés mécaniques du matériau lorsque celui-ci a été homogénéisé dans le domaine β puis revenu dans une gamme de température comprise entre 500°C et 600°C. En effet, il permet d’affiner et d’homogénéiser la précipitation de la phase α . Le chrome réduit la tendance à la formation de phase α grossière aux joints de grains. De plus, à des températures de revenu inférieures à 500°C, la présence du chrome influe sur la formation de la phase ω isotherme [**Wain**, 2010]. L’équivalent molybdène de l’alliage Ti-5553 est estimé à environ $Mo_{\text{eq}} = 19\%$ selon P.-J. Arrazola et al. [**Arrazola**, 2009] comparé à celui de l’alliage VT22 qui est de $Mo_{\text{eq}} = 7\%$ selon O. M. Ivasishin et al. [**Ivasishin**, 2005].

L’alliage Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr est un alliage à haute résistance mécanique (car β -métastable) intéressant principalement l’industrie aéronautique pour fabriquer par exemple des bogies pour trains d’atterrissage d’aéronefs ou des compresseurs à basse pression [**Jones**, 2009 ; **Contrefois**, 2011]. Sa température de transus β est d’environ de 845°C. Cet alliage peut atteindre une résistance mécanique supérieure à 1GPa [**Fanning**, 2005 ; **Nag**, 2009]. Ceci s’explique par la présence de fins nanoprécipités de phase α créant un grand nombre d’interfaces α/β qui se comportent comme des barrières de dislocations, en augmentant ainsi la résistance mécanique de l’alliage. La formation d’une microstructure constituée de fins précipités de phase α nécessite de multiples sites de nucléation avec une croissance limitée. Pour obtenir ces nanoprécipités à l’origine des hautes propriétés mécaniques de l’alliage, la nucléation de phase α devrait se produire à partir de dislocations, de joints de grains, de lieux vacants et/ou d’une autre phase comme la phase ω [**Jones**, 2009]. Dans l’alliage VT22, lorsqu’une trempe est effectuée à une température de 50°C au-dessus du transus β , la phase β est retenue à 100%. En revanche, pour l’alliage TIMETAL 555, ce n’est pas forcément le cas. Lors d’un refroidissement rapide à partir du domaine de phase β ($T_{\beta} + 50^\circ\text{C}$), il est possible que de la phase ω athermique se soit formée [**Jones**, 2008]. La formation de la phase ω dépend de

la vitesse de chauffage du matériau lors d’un traitement thermique [Contrefois, 2011], du mode de refroidissement choisi, de la température et du temps de traitement thermique. Par conséquent, la phase α dépend également de ces différents facteurs [Dehghan-Manshadi, 2011]. Lorsque la vitesse de chauffage est lente (0,25°C/min), des précipités de phase ω isotherme se forment à partir de la phase β . Ces précipités deviennent des sites de nucléation pour la phase α qui sera alors sous forme de fines lamelles uniformément réparties dans la matrice β . En revanche, lorsque la vitesse de chauffage est plus rapide (20°C/min), la phase ω n’apparaît pas. La phase α formée sera alors sous forme d’épaisses lamelles avec une répartition moins homogène au sein de la matrice β [Jones, 2009]. Plus la vitesse de chauffe est rapide, plus la phase α sera grossière [Contrefois, 2011]. Entre 500°C et 600°C avec une vitesse de chauffe de 30°C/min, les précipités de phase α apparaissent au cœur des grains β ainsi qu’aux joints de grains avec des tailles différentes. Observés au microscope électronique à balayage, les précipités de phase α ainsi formés apparaissent sous forme triangulaire. La présence de ces précipités conduit également à une augmentation de la dureté à l’intérieur des grains à 500°C et en tout point à 600°C. Cependant, cette microstructure n’est pas observable lorsque la vitesse de chauffage est de 2°C/min. Ainsi, il en a été déduit que la naissance de la phase α au sein de l’alliage Ti-5553 possède différents mécanismes selon la vitesse de chauffage [Contrefois, 2011]. Au cours d’un recuit, la température de formation de la phase ω athermique serait située entre 570°C et 624°C. Pour éviter la formation de cette phase au cours du refroidissement, la vitesse de refroidissement est lente [Jones, 2009].

Le rôle de la phase ω sur le processus de formation de la phase α dans les alliages de titane β -métastables et en particulier dans l’alliage TIMETAL 555 ont été décrits dans plusieurs articles [Contrefois, 2011 ; Ohmori, 2001 ; Prima, 2006 ; Jones, 2009 ; Nag, 2009 ; Dehghan-Manshadi, 2011]. Les nanoprecipités de phase α croissent sur des temps de revenus assez longs (8h) à une température maintenue au-delà de 400°C, dans ce cas plus de 85% de la phase β est transformée en phase α . Une augmentation de la fraction volumique des précipités α augmente la microdureté de l’alliage [Dehghan-Manshadi, 2011].

Les précipités de phase α se formeraient et croitraient selon un processus mixte, à la fois displacif et de diffusion, selon la répartition des éléments d’alliages diffusés dans l’alliage de titane (mécanisme semblable à celui de la transformation de la bainite dans les aciers) [Nag, 2009]. La répartition des éléments d’alliages dépend également des traitements thermiques effectués sur l’alliage [Nag, 2009].

CHAPITRE II – MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce chapitre fait l'objet des techniques expérimentales utilisées au cours de cette thèse. Ces techniques ont permis la préparation des échantillons, la caractérisation mécanique, microstructurale et électrochimique des alliages de titane étudiés, ainsi que la mesure des différences de potentiels entre différentes nuances de matériaux au sein de divers électrolytes.

Chapitre II – Matériaux et techniques expérimentales

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Etat initial des échantillons..... | 44 |
| 2 | Traitements thermomécaniques | 44 |
| 2.1 | Principe du four de trempe..... | 44 |
| 2.2 | Laminage..... | 45 |
| 2.3 | Mise en forme des échantillons | 46 |
| 2.4 | Four de trempe : traitement de recristallisation..... | 47 |
| 2.5 | Traitement de revenu..... | 47 |
| 3 | Préparation des échantillons | 48 |
| 4 | Caractérisation des alliages de titane | 49 |
| 4.1 | Etude des phases : diffraction des rayons X..... | 49 |
| 4.2 | Révélation de la microstructure et observations | 50 |
| 4.2.1 | Microscopie optique | 50 |
| 4.2.2 | Microscope électronique à balayage et analyse chimique EDS. | 51 |
| 4.2.3 | Microscope électronique en transmission (MET) | 52 |
| 4.2.4 | Microscopie à force atomique (AFM) | 54 |
| 4.3 | Duretés | 56 |
| 4.3.1 | Microduretés Vickers | 56 |
| 4.3.2 | Nanoindentation..... | 57 |
| 4.4 | Essais de traction..... | 60 |
| 4.5 | Rugosimétrie | 62 |
| 5 | Analyses Physico-chimiques : mesures électrochimiques..... | 65 |
| 5.1 | Dispositif trois électrodes | 65 |
| 5.1.1 | Mesures du potentiel : OCP | 67 |
| 5.1.2 | Voltammétrie cyclique | 69 |
| 5.1.3 | Protocole de préparation des échantillons, programme et paramètres utilisés par échantillon et électrolyte | 71 |
| 5.2 | Corrosion galvanique..... | 72 |
| 6 | Traitement de surface : Nitruration | 73 |
| 7 | Conclusion | 74 |

1 Etat initial des échantillons

L'alliage TIMETAL LCB a été créé par la société TIMET, le laboratoire l'a reçu sous forme de disque dans lequel ont été prélevées des barres de hauteur 50 mm et de diamètre 10mm.

Les alliages TIMETAL 21S et TIMETAL 555 ont été fournis par la société TIMET Savoie. L'alliage Ti-21S était sous forme de tôle de 0,8 mm d'épaisseur et l'alliage Ti-5553 sous forme de disque d'épaisseur 50 mm et de diamètre 25mm. Des barres de diamètre 15mm ont été prélevées dans le disque de TIMETAL 555 par découpe jet d'eau (machine de découpe 5 axes, 4 000 bars) au Pôle de Mécanique et de Technologie de l'Université de Rennes1.

Les trois nuances d'alliages reçues possèdent une structure cristallographique initiale de type $\alpha+\beta$. Afin d'optimiser les propriétés de ces alliages, nous avons effectué un cycle de traitements thermomécaniques spécifique.

2 Traitements thermomécaniques

Nous souhaitons travailler sur des échantillons de faible épaisseur (entre 0,8 et 1,5 mm) et maîtriser leur microstructure. Une microstructure contrôlée permet d'optimiser les propriétés du matériau tandis qu'une mise en forme des matériaux peut s'avérer indispensable pour certaines techniques d'analyse permettant leur caractérisation en laboratoire.

L'alliage Ti-21S étant auparavant laminé chez le fournisseur, ce matériau ne subira pas les deux premières étapes du cycle de traitements thermomécaniques mais un traitement de remise en solution dans le domaine β suivi d'un revenu sera effectué sur ce matériau. En revanche, toutes les étapes du cycle de traitements thermomécaniques concernent les alliages Ti-5553 et Ti-LCB qui sont sous forme de barres.

Les alliages de titane sur lesquels nous travaillons étant β -métastables, pour obtenir des échantillons laminés, le traitement thermique préalable au laminage consiste à faire une mise en solution à haute température (au-dessus du transus β) suivi d'une trempe à l'eau. Ce traitement permet de stabiliser la phase β à température ambiante. La phase β étant ductile, la mise en forme à froid du matériau sera donc rendue possible.

Avant d'effectuer un traitement thermique suivi d'une trempe, nous réalisons une chaussette en titane à partir de fil de titane pur de diamètre 25mm. Cette chaussette permet de contenir les échantillons à traiter. Le choix du fil de titane est fait de façon à éviter la diffusion de divers éléments chimiques qui pourraient être néfastes aux matériaux.

2.1 Principe du four de trempe

Une vue du four de trempe utilisé est présentée sur la photo de la figure 13.

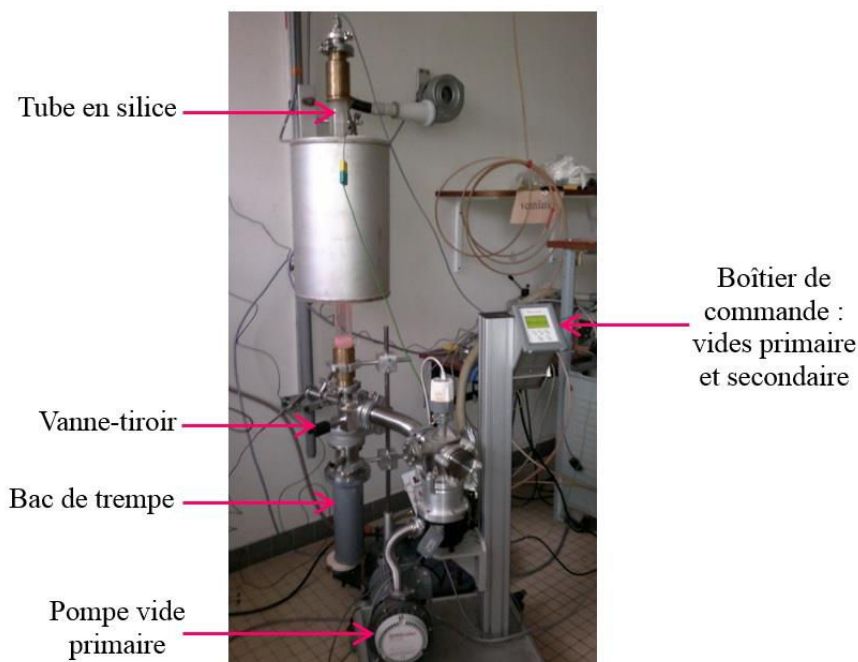


Figure 13. Four de trempe.

La chaussette en titane contenant les échantillons est accrochée par une chaînette elle-même suspendue à un fil en alu-mel que l'on soude sur deux électrodes de cuivre reliées à un « capuchon ». Le fil d'alumel permet d'assurer un contact électrique. L'ensemble est placé dans un tube en silice vertical. De façon à éviter l'oxydation des alliages de titane à haute température, le traitement thermique est effectué sous vide secondaire (10^{-7} mbars), grâce à une pompe turbomoléculaire.

A l'autre extrémité, une vanne-tiroir permet d'assurer premièrement une fermeture étanche du tube lors de la réalisation de traitement thermique et dans un second temps, de réaliser une trempe en l'ouvrant.

Nous effectuons la mise en solution des alliages Ti-5553 et Ti-LCB à 950°C pendant 1 heure suivie d'une trempe à l'eau.

Lorsque la mise en solution est terminée, nous fermons la vanne qui relie le four aux pompes primaire et secondaire, nous arrêtons le vide secondaire et nous injectons de l'argon sous pression atmosphérique dans le tube du four. Puis, un courant électrique (~ 10 A) est appliqué entre les deux électrodes de cuivre, ce qui rompt le fil d'alumel en le vaporisant et qui provoque par conséquent la chute de l'échantillon. Simultanément, nous ouvrons une vanne dite d'isolement (située entre le bac de trempe et le tube en silice) de façon à ce que l'échantillon tombe directement dans un bac rempli d'eau (bac de trempe).

La trempe à l'eau est alors effectuée.

2.2 Laminage

Suite à la mise en solution des barres, les alliages TIMETAL 555 et TIMETAL LCB sont constitués de phase β , ductile. Nous procédons donc au laminage à froid de ces barres avec un laminoir Joliot Paris (voir figure 14). Deux rouleaux tournent à sens inversé de façon unidirectionnelle avec une vitesse constante de 34 tours par minute. Le taux de laminage que

nous avons fixé est de 90 %.

Le taux de laminage est défini par la formule suivante :

$$\tau = \frac{e_i - e_f}{e_f} \times 100$$

Avec : e_i l'épaisseur initiale et e_f l'épaisseur finale du matériau.

Nous obtenons alors une tôle d'épaisseur 0,9 mm en moyenne pour l'alliage TIMETAL LCB, et une tôle d'épaisseur 1,5 mm en moyenne pour l'alliage TIMETAL 555.



Figure 14. Laminoir Joliot Paris.

2.3 Mise en forme des échantillons

A cette étape, des échantillons doivent être prélevés des trois tôles de différentes épaisseurs selon l'alliage de titane.

Nous procédons à la découpe d'échantillons en utilisant une tronçonneuse de précision de marque STRUERS (figure 15). Lors du tronçonnage, le matériau est lubrifié en continu par un jet d'eau couplé à un agent anticorrosion. Cela permet à la fois de refroidir le matériau et la meule qui chauffent lors de la découpe, et, de les protéger de la corrosion. La meule utilisée pour effectuer la découpe est une meule en carbure de silicium SiC. La vitesse d'avance lors de la découpe est de 0,005mm/s. Les alliages de titane étudiés ayant une dureté élevée, une vitesse lente permet d'éviter la casse de la meule utilisée lors de la découpe, mais aussi la casse des pignons lors d'un procédé de poinçonnage par exemple, ou la casse d'une matrice en acier inoxydable standard lors du matriçage de ce matériau, etc.

C'est également à cette étape que nous prélevons dans les tôles de titane les éprouvettes de traction par procédé d'usinage au Centre Commun de Mécanique de l'INSA.



Figure 15. Tronçonneuse de précision STRUERS.

2.4 Four de trempe : traitement de recristallisation

Suite à la découpe des échantillons, nous faisons un traitement dit de recristallisation pour les alliages TIMETAL 555 et TIMETAL LCB de façon à supprimer les défauts créés par la mise en forme par laminage à froid. En effet, le laminage crée des dislocations au sein du matériau, matériau qui est alors écroui. Ces sites de dislocations sont des nouveaux sites propices à l'émergence de nouveaux grains lors du traitement de recristallisation. La microstructure est alors affinée et les propriétés du matériau sont améliorées. Le traitement de recristallisation est le même que celui de la mise en solution, c'est-à-dire à une température supérieure à celle du transus β , suivi d'une trempe à l'eau (950°C/1h + Trempe Eau). Nous obtenons alors une microstructure constituée de grains β affinés.

L'alliage TIMETAL 21S subit ce même traitement thermique suivi d'une trempe à l'eau, nous obtenons également une microstructure constituée de grains β (le laminage de ce matériau a été fait préalablement chez le fournisseur).

2.5 Traitement de revenu

Une fois les traitements thermiques de recristallisation suivis d'une trempe à l'eau terminés, certains échantillons sont caractérisés de façon à valider la microstructure (obtention de phase β uniquement).

Les autres échantillons recristallisés subissent un traitement thermique de revenu suivi d'un refroidissement lent au sein même du four sous vide secondaire. Le revenu s'effectue à une température inférieure à celle du transus β de façon à obtenir une microstructure biphasée α/β constituée de précipités de phase α très fins, ce qui améliorera considérablement les propriétés mécaniques des alliages de titane.

Le revenu s'effectue dans un four horizontal comme celui présenté sur la figure 16. De la même façon que pour le four de trempe, nous faisons le traitement sous vide secondaire (10^{-7} mbars) de façon à éviter toute pollution par l'oxygène ou l'azote.



Figure 16. Four de revenu utilisé.

3 Préparation des échantillons

A l'issue des traitements thermiques, les échantillons étant de petites tailles, il convient de les enrober de façon à pouvoir les polir jusqu'au polissage de finition appelé polissage miroir. L'enrobage s'effectue à chaud avec une résine non métallique pour la plupart des caractérisations. La résine est une résine phénolique thermodurcissable limitant le phénomène de retrait entre la résine et l'échantillon. Une résine métallique (conductrice chargée en carbone) est utilisée pour les caractérisations au microscope électronique à balayage.

Un protocole de polissage a été défini pour l'ensemble des échantillons de façon à limiter l'influence de la rugosité de surface sur les résultats obtenus lors des caractérisations.

Le polissage a été effectué avec la polisseuse automatique Rotopol-11 de STRUERS présentée sur la figure 17. Ce polissage n'a pas été fait manuellement de façon à éviter la formation de facettes sur l'échantillon, la polisseuse automatique permet d'avoir des surfaces relativement planes avec un polissage homogène. Afin d'éviter l'écrouissage des matériaux, la force appliquée est de 5N (force la plus faible indiquée sur la polisseuse automatique utilisée).

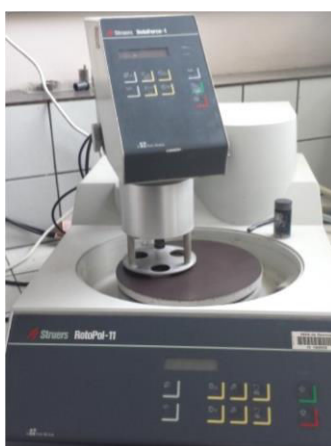


Figure 17. Polisseuse Automatique STRUERS Rotopol-11.

Le protocole de polissage utilisé pour nos échantillons en alliage de titane est celui présenté dans le tableau 20 :

| Papier FEPA Granularité | Durée | Lubrification | Remarques |
|------------------------------|--------|---------------|--|
| P1200 (15 μ m) | 30 min | Eau | Ablation de résine résiduelle + polissage grossier |
| P2400 (10 μ m) | | | - |
| P4000 (5 μ m) | | | - |
| Drap en feutre (0,5 μ m) | | - | OPS, polissage de finition dit « miroir » |

Tableau 20. Protocole de polissage pour les alliages de titane étudiés.

A l'issue du protocole de polissage établi, les surfaces des échantillons sont exemptes de rayures comme le montre la micrographie optique de la figure 18.

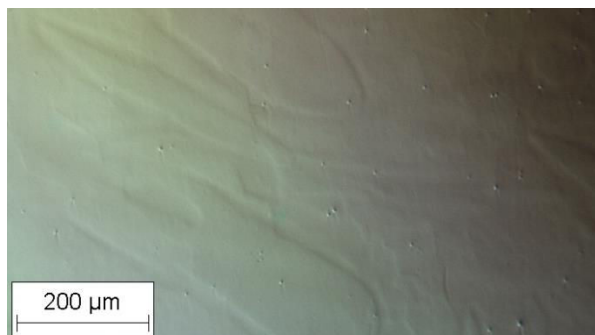


Figure 18. Surface d'un échantillon de titane LCB après polissage miroir vue au microscope Leica en lumière polarisée (Gx200).

Ce protocole de préparation des échantillons est valable pour la plupart des techniques expérimentales excepté pour ce qui concerne la caractérisation au microscope électronique en transmission. Cette particularité sera vue dans la partie concernant le microscope électronique en transmission.

Concernant les matériaux de la concurrence (bronzes, laitons, alliages d'aluminium, aciers inoxydables), le polissage de finition se fait avec de l'alumine 1 μ m puis 0,5 μ m. Les temps de polissage précédant le polissage de finition sont réduits, notamment pour les alliages d'aluminium qui sont plus mous.

4 Caractérisation des alliages de titane

4.1 Etude des phases : diffraction des rayons X

A l'issue des traitements thermiques, les matériaux sont caractérisés par diffraction des rayons X de façon à révéler les phases en présence. Cette technique est utilisée après chaque étape au cours du cycle de traitements thermiques.

Le diffractomètre utilisé est de marque Philips PW3710 en montage θ -2 θ c'est-à-dire avec la configuration de type Bragg-Brentano (figure 19). Le tube à rayons X est fixe, l'échantillon est fixé sur un support tournant d'un angle θ et le détecteur des rayons X diffractés bouge d'un angle 2 θ . La source de rayons X est une anode de cuivre, les raies $K\alpha_1$ (0,154056 nm) et $K\alpha_2$ sont filtrées par un monochromateur en graphite. L'alimentation du tube à rayons X s'effectue avec une tension de 30kV et un courant de 20mA.

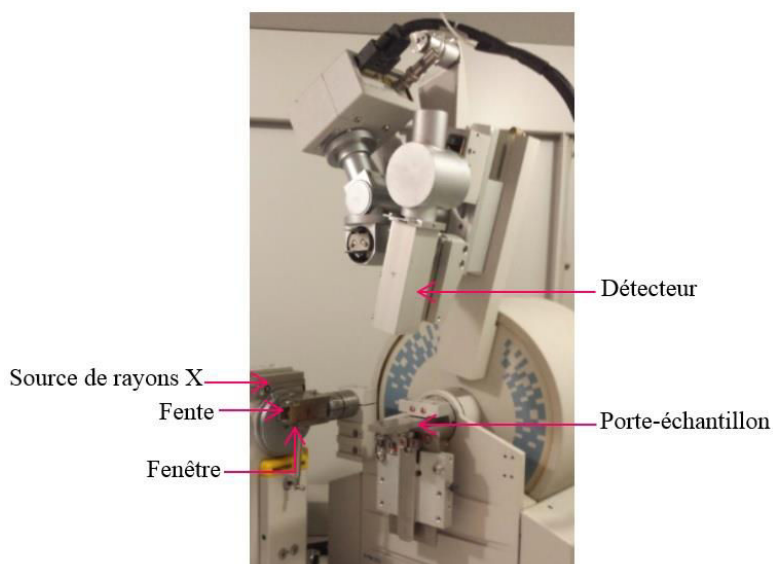


Figure 19. Diffractomètre Philips PW3710.

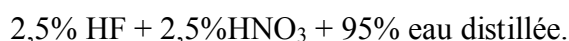
Les courbes obtenues représentent l'intensité en nombre de coups reçus par le détecteur en fonction de l'angle 2θ . Les pics de diffraction sont indexés en se basant sur une base de données de l'ICDD (International Centre for Diffraction Data). Les phases α et β du titane pur y sont répertoriées. Selon la composition des alliages, les paramètres de maille varient. Le logiciel CellRef permet de les déterminer.

4.2 Révélation de la microstructure et observations

4.2.1 Microscopie optique

A l'issue de chaque étape des traitements thermiques, les échantillons sont polis jusqu'au polissage miroir. Le processus de polissage est contrôlé à l'aide d'un microscope optique de façon à veiller à ce qu'il n'y ait plus de rayures en surface (à fort grossissement). Puis, les alliages sont attaqués chimiquement de façon à observer leur microstructure que l'on regarde dans un premier temps au microscope optique. Cela permet de s'assurer du bon déroulement des traitements thermiques, de voir au fur et à mesure que la microstructure obtenue est bien celle attendue.

L'attaque chimique consiste à plonger la surface du matériau dans une solution constituée de :



Le laboratoire ISCR/CM dispose de deux microscopes métallographiques (figure 20), Olympus (à platine inversée) et Leica DMRM (à platine normale située sous l'objectif). Les objectifs varient d'un grossissement $\times 50$ à $\times 1000$. Les microscopes sont reliés à une caméra CCD. Des clichés des surfaces et des microstructures sont pris sous le logiciel Archimed.



Figure 20. Microscopes optiques : Olympus (à gauche), Leica (à droite).

Le microscope optique est cependant limité en termes de grossissement, certaines phases ne sont pas observables à l'échelle maximale proposée par ces types de microscopes. Pour observer ces phases micrométriques, il faut utiliser un microscope plus puissant comme le microscope électronique à balayage ou à transmission.

4.2.2 Microscope électronique à balayage et analyse chimique EDS.

Nous avons observé la microstructure de nos matériaux au microscope électronique à balayage en plus de l'observation au microscope optique.

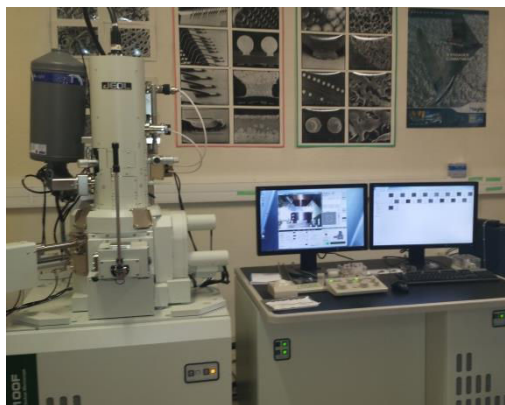


Figure 21. Microscope Electronique à Balayage JEOL JSM 6400.

Le microscope électronique à balayage utilisé est de marque JEOL JSM 6400 (fig. 21) présent au centre commun de microscopie à l'université de Rennes 1 appelé C.M.E.B.A. Ce microscope est destiné à l'observation d'échantillons secs et conducteurs ainsi qu'à l'analyse des éléments chimiques présents par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD LinkINCA (analyse EDS). Ce microscope dispose également d'un dispositif EBSD (Electron Backscattered Diffraction) de marque TSL permettant l'étude cristallographique et l'analyse de texture des alliages. Cette dernière technique ne sera pas utilisée dans le cadre de cette thèse par manque de temps. Nous nous limitons à l'observation de la microstructure et à l'analyse chimique de nos matériaux.

L'observation de la microstructure s'effectue avec le mode d'imagerie d'électrons secondaires du MEB appelé mode SEI (Secondary Electron Imaging). Ce mode permet d'observer des objets ayant une morphologie et un relief importants. Les topographies sont

obtenues via un détecteur collectant les électrons secondaires émis par l'échantillon. La résolution est de l'ordre de quelques nanomètres. Les parties sombres et claires visibles sur les images obtenues dépendent de la position des détecteurs par rapport à l'échantillon et surtout de l'angle entre le faisceau incident et la surface analysée. En effet, l'émission secondaire varie selon $\frac{1}{\cos(i_0)^p}$ où i_0 correspond à l'angle entre le faisceau incident et la normale à la surface de l'échantillon, et, $p < 1$ dépend de l'énergie des électrons incidents. [Esnouf, 2011]

L'analyse des éléments chimiques s'effectue à l'aide du mode EDS (X Energy Dispersive Spectroscopy) qui enregistre l'énergie $h\nu$ des photons X émis par l'échantillon en nombre de coups lorsque le faisceau primaire du microscope impacte l'objet. Chaque élément chimique constitue une source de photons. Ainsi, un spectre d'émission existe pour chaque élément chimique. Par analyse EDS, il est possible d'obtenir un spectre d'émission des éléments chimiques émis par l'objet analysé. Une carte de répartition des éléments chimiques présents dans l'échantillon peut également être obtenue. [Esnouf, 2011]

Nos échantillons sont enrobés avec une résine conductrice de façon à permettre l'évacuation des électrons. Nos alliages sont polis-miroir et attaqués chimiquement (2,5% HF + 2,5% HNO₃ + 95% eau distillée) pour que la microstructure soit révélée. L'analyse chimique ne nécessite pas quant à elle d'attaque chimique, un polissage miroir suffit.

La technique d'observation au MEB trouve toutefois ses limites lorsque des phases nanométriques sont présentes au sein des matériaux. C'est le microscope électronique en transmission qui permet l'étude des matériaux à l'échelle nanométrique, comme par exemple, l'observation de la phase ω dans les alliages de titane β -métastables.

4.2.3 Microscope électronique en transmission (MET)

Le microscope électronique en transmission donne d'un objet mince une image globale avec une résolution meilleure qu'un dixième de nanomètre. Il est possible de passer de cette image à un diagramme de diffraction de la même zone en une fraction de seconde.

Le MET utilisé est de type JEOL JEM-2100 Electron Microscope situé à l'université de Rennes 1. Une vue de ce microscope est présentée sur la figure 22. Il fonctionne sous une tension accélératrice de 200 kV. L'intérieur de la colonne est sous vide d'environ 10^{-7} Pa.

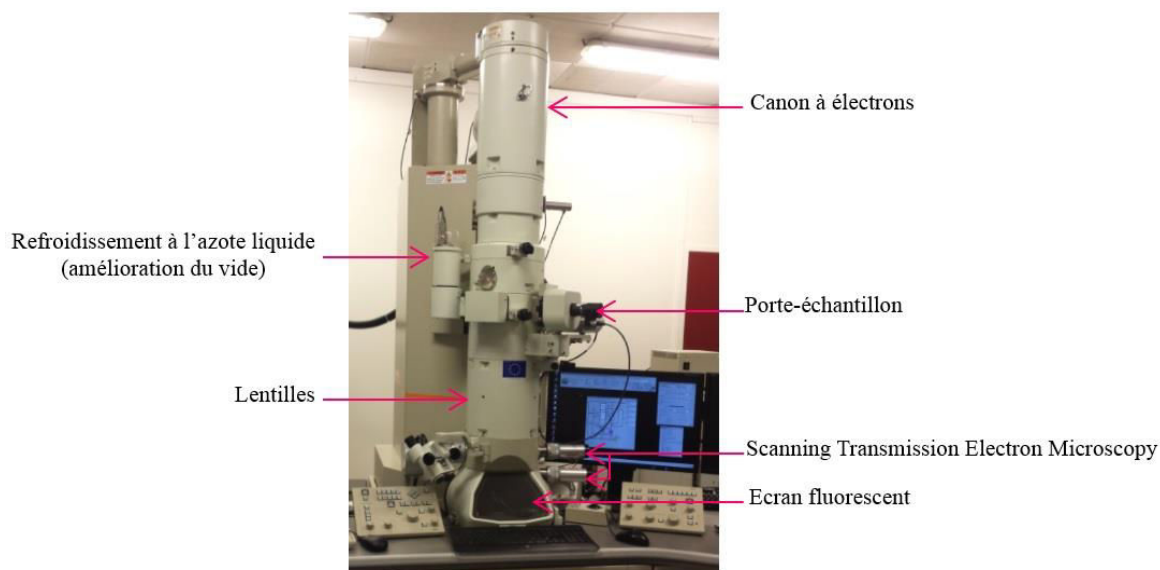


Figure 22. Microscope Electronique de Transmission, type JEOL JEM-2100.

Son utilisation nécessite un savoir-faire spécifique et une certaine expérience pour analyser les images obtenues (observations en champ sombre, en champ clair et analyses des clichés de diffraction électronique).

La préparation des échantillons est un point crucial de la microscopie électronique en transmission. Afin de pouvoir caractériser l'échantillon, celui-ci doit être très aminci de façon à être traversé par le faisceau électronique.

Des pastilles de diamètre 3mm ont été prélevées par poinçonnage dans les tôles de TIMETAL 21S et TIMETAL 555, d'épaisseurs initiales comprises entre 0,8mm et 1,5mm, au Centre Commun Mécanique de l'INSA de Rennes.

L'objectif est d'obtenir une épaisseur de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour la zone de l'échantillon que l'on souhaite examiner. Compte-tenu de l'épaisseur initiale des pastilles, plusieurs étapes sont nécessaires pour obtenir une lame mince.

-Un amincissement mécanique est d'abord réalisé sur un papier abrasif de granulométrie P1200 puis avec un papier P2500 pendant 30 secondes à 1 minute. Cette opération est effectuée de part et d'autre de la surface de l'échantillon, en réduisant à chaque fois de moitié l'épaisseur. L'objectif est d'obtenir une épaisseur de l'échantillon à environ 150 μ m à cette étape.

-La seconde étape consiste à amincir les pastilles par un polissage électrolytique à double jets jusqu'à obtenir une lame biconcave. L'échantillon est placé face à deux buses coaxiales de sens opposés. Celui-ci est alors poli des deux côtés simultanément. L'ensemble est placé dans un électrolyte contenant 4% d'acide perchlorique et 96% de méthanol (vol.%). L'amincissement s'effectue sous une tension de 24V, un courant de 110mA et à une température de -30°C (refroidissement à l'azote liquide). La présence d'acide perchlorique peut rendre l'électrolyte explosif suite à la formation de réactions exothermiques dans le mélange. C'est pourquoi il est nécessaire de contrôler la température et surtout de refroidir suffisamment l'électrolyte. La recherche des paramètres optimaux à utiliser sur nos matériaux a été nécessaire.

Des creux microscopiques d'une épaisseur de l'ordre de 10 μ m ont donc été créés au centre des

pastilles, sur ses deux faces. Cette étape a été stoppée à cette épaisseur avant de créer un trou puisque ce type de préparation peut créer des artefacts.

Suite à la préparation des échantillons, des images de la microstructure et des clichés de diffraction ont été analysés. Seuls les matériaux TIMETAL 21S et TIMETAL 555 ont été observés dans le cadre de cette étude ; le TIMETAL LCB avait été, quant à lui, largement caractérisé par MET lors d'une précédente thèse réalisée au laboratoire [*Prima*, 2000].

Une autre technique d'observation existe avec laquelle nous pouvons observer les topographies de surface, il s'agit de la microscopie à force atomique (AFM).

4.2.4 Microscopie à force atomique (AFM)

Le laboratoire ISCR/CM est équipé d'une plate-forme de caractérisation mécanique de surface combinant la nanoindentation de marque CSM Instrument et la microscopie à force atomique de marque BRUKER (AFM). Le dispositif est présenté sur la figure 23.

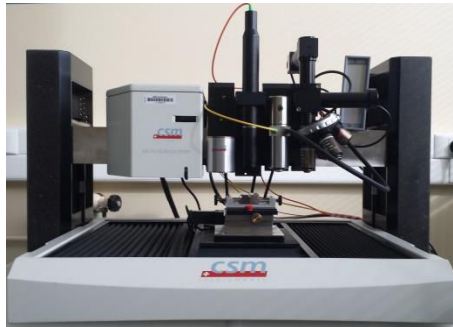


Figure 23. Plateforme CSM Instrument couplant AFM et nanoindentation.

L'AFM a permis de visualiser les topographies de surface de nos échantillons. Le principe consiste à mesurer les forces d'interactions (attractives ou répulsives) entre les atomes d'une pointe nanométrique et ceux de la surface de l'échantillon à étudier. La pointe est positionnée à l'extrémité d'un cantilever (micro-levier). Elle balaie la surface de l'échantillon qui est placé sur une table à coussin d'air (balayages selon X, Y et Z).

Le microscope à force atomique permet d'analyser des surfaces allant de quelques nanomètres à quelques micromètres de côté. Les forces d'interactions entre la pointe et la surface du matériau provoquent des déflexions du cantilever qui sont détectées comme le montre le schéma de principe de la figure 24.

L'AFM du laboratoire détecte la déflexion du micro-levier par interférométrie à fibre optique c'est-à-dire en détectant l'interférence d'un faisceau laser réfléchi sur le levier et celui de l'interface fibre/air.

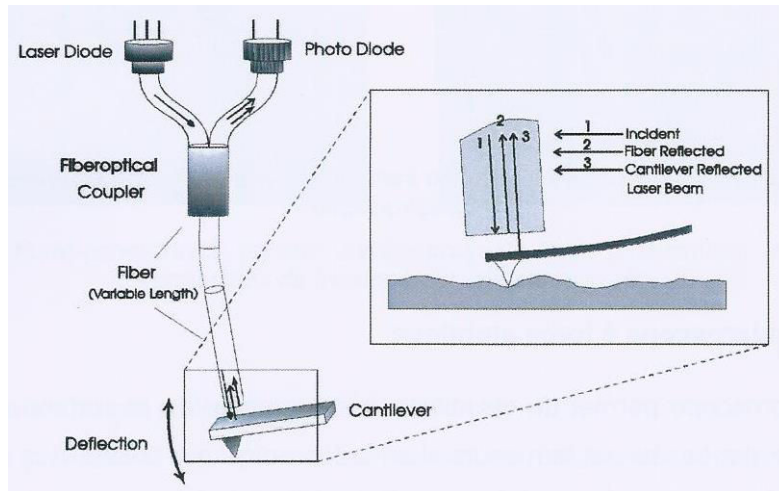


Figure 24. Schéma de la détection par interférométrie (documentation technique de l'AFM).

Une déviation du cantilever implique une déviation du faisceau, ce qui induit une différence de potentiel. Afin de maintenir la déflexion du cantilever constante, et donc la force d'interaction pointe-échantillon constante, la position du cantilever est réajustée en continu grâce à une boucle de contre-réaction qui annule la différence de potentiel. L'ordinateur enregistre les déplacements effectués par la pointe (amplitude Z de la déflexion détectée en fonction des déplacements selon les axes X et Y), on obtient ensuite une image tridimensionnelle de la topographie de surface [**Benatmane**, 2002 ; **Arinero**, 2005].

En ayant la topographie de surface, l'AFM peut aussi faire des mesures de rugosités de la surface.

Selon la nature des forces mises en jeu et la distance pointe-surface, différents modes de fonctionnement existent pour l'AFM.

On distingue :

➤ Le mode contact :

La pointe est en contact avec la surface de l'échantillon comme un dispositif palpeur. Les liaisons pointe-surface sont fortes, telles que des liaisons covalentes. Ce mode utilise les forces répulsives à courte distance. La pointe est repoussée, le cantilever est dévié. Le phénomène de rétroaction s'effectue par la mesure de la direction de déviation du cantilever. Ce mode est souvent utilisé pour des mesures de frottement, d'adhérence ou de raideur de contact. Ce mode permet d'obtenir la meilleure résolution atomique. Toutefois, il y a un risque d'abîmer la pointe et la surface du matériau.

➤ Le mode non-contact :

La force s'effectue à distance, les liaisons pointe-surface sont de type Van-der-Waals. La distance pointe-surface est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, la surface n'est donc pas endommagée. Le cantilever oscille à faibles amplitudes. C'est un mode résonnant linéaire. Il ne permet pas de faire des topographies de surface du fait de la distance entre la pointe et la surface trop importante, il y a légère perte de qualité de la sonde locale.

➤ Le mode « tapping » (ou contact intermittent) :

C'est un mode oscillant non linéaire, l'amplitude des oscillations (supérieure à 20nm) est plus grande que celles du mode non-contact. Le cantilever oscille en surface à une fréquence proche de la fréquence de résonance du cantilever. La pointe est plus proche de la surface que dans le mode précédent, elle touche ponctuellement la surface dans un temps très court, ce qui permet d'éviter des endommagements de la surface, son usure, l'adhésion n'ayant pas le temps de se produire. Ce mode est très utilisé pour réaliser les topographies de surface.

Nous réalisons des topographies de surface en mode « tapping » pour chaque traitement de nitruration effectué sur les échantillons. Pour chaque topographie, des mesures de rugosités ont également été effectuées.

4.3 Dureté

Afin de connaître la dureté de nos matériaux, des mesures de microduretés Vickers puis des mesures de nanoindentations ont été faites.

4.3.1 Microduretés Vickers

La mesure consiste à appliquer une force à la surface de l'échantillon par le biais d'un pénétrateur pyramidal normalisé de diamant à base carrée. L'angle entre deux faces opposées est égal à 136° (voir fig. 25) [François, 1984].

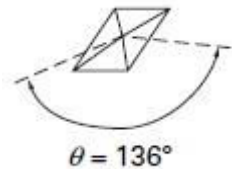


Figure 25. Représentation schématique d'une empreinte de dureté Vickers.

Théoriquement, la valeur de dureté Vickers correspond au rapport de la charge appliquée F (N) sur l'aire de l'empreinte (de diagonale moyenne d (mm)). La formule correspondante est la suivante :

$$HV = 0,102 \frac{2F \sin(\frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

La mesure de dureté Vickers s'est effectuée à l'aide d'un microduromètre de marque Mitutoyo (HM-112) comme celui présenté sur la figure 26.



Figure 26. Microduromètre Mitutoyo.

La charge appliquée choisie est de 0,3 kgf soit 2,942 N (on note HV0.3). Son application dure 10 secondes.

La machine de microdureté est reliée à un ordinateur récupérant l’empreinte effectuée sur le matériau sous le logiciel LabVIEW. Expérimentalement, nous plaçons des curseurs aux extrémités de l’empreinte, la charge étant fixée, il en ressort la valeur de microdureté Vickers obtenue.

Les empreintes étant petites, les échantillons sont préalablement polis-miroir de façon à limiter des contraintes d’écrouissage créées lors de l’essai. Une vingtaine de mesures ont été faites pour chaque matériau. Des variations de duretés peuvent exister dans les solutions solides non homogènes (formation de précipités par exemple).

4.3.2 Nanoindentation

La nanoindentation est une technique servant à mesurer certaines des propriétés mécaniques de couches minces ou des matériaux ayant eu un traitement de surface. Sont mesurés des valeurs de duretés, le module d’élasticité, la profondeur de pénétration de l’indenteur en fonction de la charge appliquée. Ces mesures nécessitent l’utilisation d’un appareil de mesure approprié. La plate-forme de nanoindentation (couplée à l’AFM) de marque CSM Instruments a été utilisée (Figure 23).

La technique de nanoindentation consiste à appliquer une charge, via une pointe rigide de dimensions connues, perpendiculairement à la surface d’un matériau à étudier. Il y a ensuite connaissance de la profondeur de pénétration de l’indenteur selon la charge appliquée.

Avant d’effectuer l’essai, il est nécessaire de choisir une bonne pointe.

Celle que nous avons utilisée est une pointe dite Berkovich, indenteur pyramidal à base triangulaire. Son profil peut être représenté comme le montre le schéma de la figure 27.

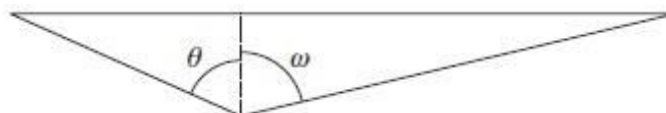


Figure 27. Profil d’un indenteur Berkovich.

avec $\theta=65,03^\circ$ et $\omega=76,89^\circ$ dans le cas d'une pointe Berkovich initiale, soit un angle total de $141,92^\circ$.

Dans le cas d'une pointe Berkovich modifiée, $\theta=65,27^\circ$ et $\omega=77,03^\circ$, soit un total de $142,30^\circ$.

Cette pointe est très utilisée en nanoindentation. C'est une pointe très plate, ce qui permet d'avoir une surface de contact importante et donc un champ de contrainte étendu. Cette pointe est géométriquement plus précise que l'indenteur Vickers.

L'aire de contact entre l'indenteur et la surface du matériau est un paramètre important de l'essai de nanoindentation pour faire l'analyse mécanique de l'essai.

En effet, la dureté H correspond à l'expression mathématique suivante :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c}$$

avec F_{max} , la charge maximale appliquée (N) et A_c , l'aire de contact projetée à profondeur et charge maximales (en mm^2) (surface de la base de la pyramide).

L'aire de contact projetée est proportionnelle à la profondeur de pénétration de l'indenteur h_c , par la relation $A_c = 23,919 \times h_c^2$ pour une pointe Berkovich initiale ; et $A_c = 24,494 \times h_c^2$ pour une pointe Berkovich modifiée.

Au départ, la pointe Berkovich avait été créée de façon à ce que le rapport $\frac{A_r}{h^2}$ de celle-ci soit égal à celui de la pointe Vickers (pointe Berkovich initiale). A_r est l'aire de contact réelle, soit la somme des surfaces des trois faces latérales de la pointe. Cependant, c'est la pointe Berkovich modifiée que nous utilisons car elle possède un rapport $\frac{A_p}{h^2}$ proche de celui de la pointe Vickers comme le montre les valeurs du tableau 21. A_p correspond à l'aire de contact projetée. Lorsque cette aire de contact est à profondeur et charge maximales, elle est notée A_c .

| Indenteur | $\frac{A_r}{h^2}$ | $\frac{A_p}{h^2}$ |
|---------------------------|-------------------|-------------------|
| Vickers | 26.43 | 24.504 |
| Berkovich initiale | 26.385 | 23.919 |
| Berkovich modifiée | 26.97 | 24.494 |

Tableau 21. Rapports aire de contact/Profondeur de pénétration de trois indenteurs.

Les calculs effectués par le logiciel, pour en ressortir certaines des propriétés mécaniques, repose sur le modèle développé par Oliver & Pharr [**Oliver**, 1992].

L'aire de contact projetée peut être déterminée par l'analyse de la courbe de décharge observée sur une courbe force-pénétration que l'on obtient lors de l'essai de nanoindentation. Cela permet ensuite de déterminer la dureté et le module d'Young du matériau.

Le schéma de la figure 28 représente ce qu'il se produit à la surface du matériau lorsqu'une indentation est effectuée.

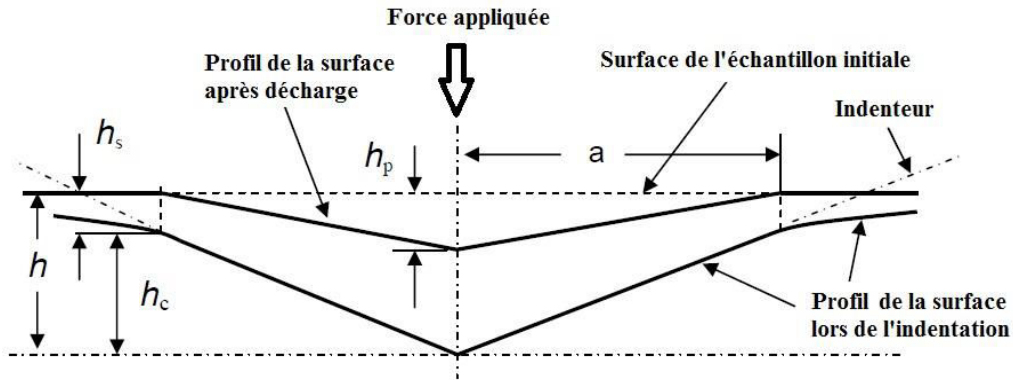


Figure 28. Indentation simple décrivant la géométrie de la surface du matériau selon une force appliquée (perpendiculairement).

- h_s correspond au déplacement de la surface lors du contact dû à la dépression élastique. h_s est nul lorsqu'aucune force n'est appliquée ou lorsque le matériau est dans son domaine plastique.
- h_c correspond à la profondeur de pénétration de l'indenteur à la surface du matériau.
- h_p représente la profondeur de l'empreinte après déchargement.

La profondeur totale de pénétration répond à la relation : $h = h_c + h_s$.

La figure 29 montre un schéma représentatif d'une courbe charge-décharge en fonction du déplacement de la pointe.

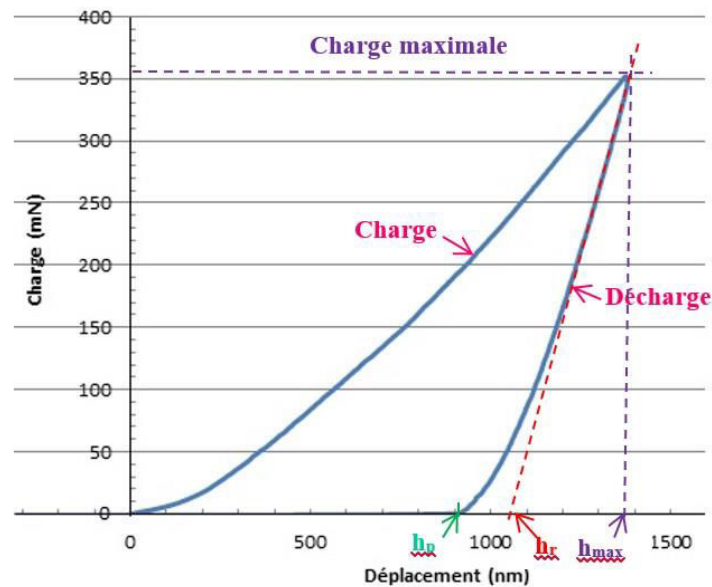


Figure 29. Schéma d'une courbe charge-déplacement obtenue lors d'un essai de nanoindentation.

De cette courbe charge-déplacement, on obtient la relation suivante :

$$h_c = \varepsilon(h_{max} - h_r)$$

avec ε une constante géométrique pour l'indenteur utilisé (0,75 pour un indenteur pyramidal

type Berkovich).

Pour effectuer nos essais, nous avons utilisé une pointe Berkovich en diamant et avons appliqué différentes charges à la surface du matériau de façon à obtenir la dureté ainsi que le module d'Young du matériau en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe.

Les essais de nanoindentation se faisant à l'aide d'une plateforme où est intégrée également l'AFM, il est possible de regarder la topographie d'une indentation. Un exemple est présenté sur la figure 30.

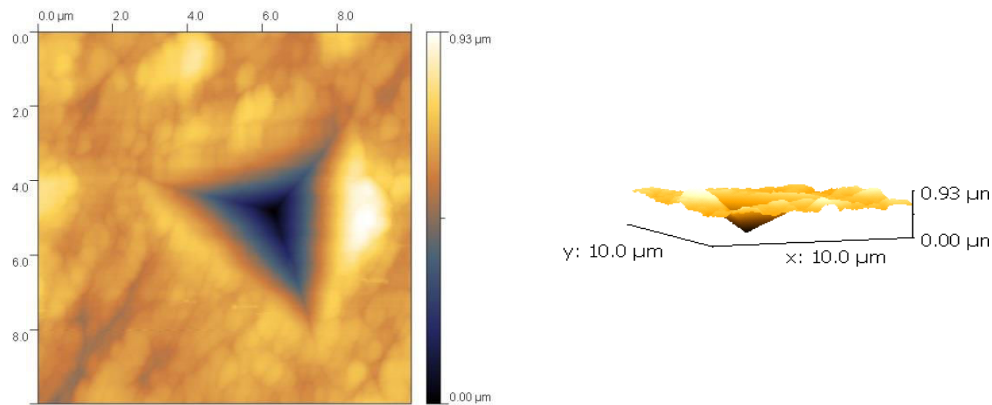


Figure 30 : Observation d'une empreinte de nanoindentation réalisée avec une pointe Berkovich à l'AFM d'un alliage de titane nitruré.

L'essai de nanoindentation nous a permis de révéler certaines propriétés mécaniques d'un alliage de titane nitruré en surface. Cela nous a donc permis d'évaluer la dureté en surface de l'échantillon nitruré jusqu'au métal de base ainsi que le module d'élasticité selon la profondeur de pénétration de l'indenteur. A chaque force appliquée, une empreinte est réalisée en surface du matériau. Il n'y a pas eu de cycle charge-décharge appliqué localement, cela engendrant des contraintes résiduelles autour de l'empreinte, ce qui peut fausser les résultats obtenus en termes de dureté et de module d'Young.

4.4 Essais de traction

Afin de connaître les propriétés mécaniques de nos alliages, des essais de traction ont été réalisés avec une machine de type INSTRON 3369 comme celle de la figure 31. Le pilotage machine et l'acquisition des données sont effectués sous le logiciel Bluehill 2.

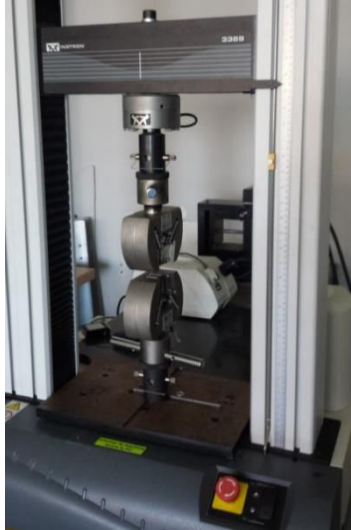


Figure 31. Machine de traction INSTRON 336.

Les dimensions des éprouvettes plates de traction sont présentées sur la figure 32.

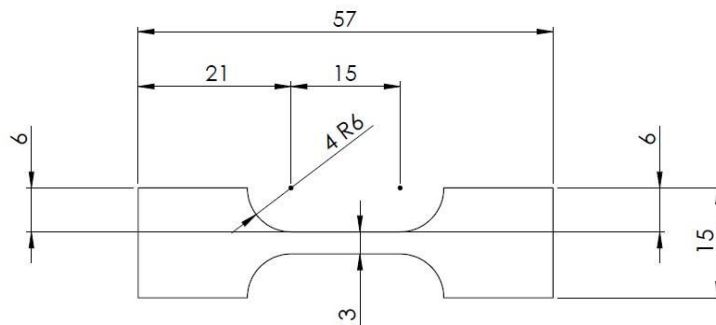


Figure 32. Forme et dimensions des éprouvettes de traction utilisées.

Lors des essais, la vitesse de déformation a été fixée à : $\dot{\epsilon} = 10^{-4} s^{-1}$. Afin d'avoir des résultats précis lors de la mesure de déformation, un extensomètre de largeur 10mm est placé sur l'éprouvette avant de lancer l'essai. Celui-ci est retiré au-delà de 9,5% de déformation et l'essai se poursuit jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

Au moins trois essais ont été effectués par nuance de matériau, les moyennes des résultats ont été calculées afin de donner les caractéristiques mécaniques des alliages : résistance mécanique, allongement à la rupture, limite élastique et module d'Young.

Les résultats sont représentés dans un graphe représentant la contrainte σ du matériau en fonction de sa déformation ϵ .

Les propriétés mécaniques que l'on obtient après un essai de traction conventionnel sont schématisées dans la figure 33.

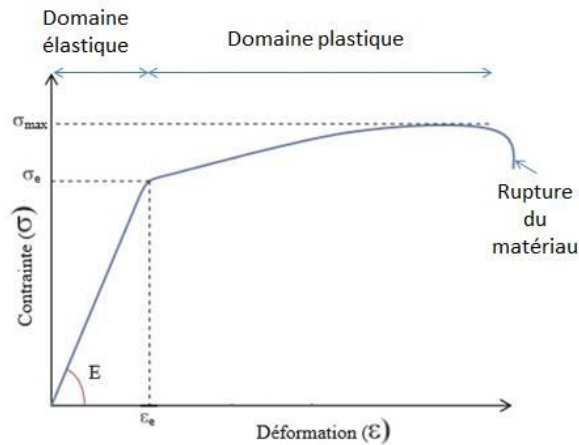


Figure 33. Représentation schématique d'une courbe de traction conventionnelle.

Plusieurs valeurs sont relevées :

- σ_{\max} correspond à la contrainte maximale c'est-à-dire à la résistance mécanique maximale du matériau. Il s'agit de la capacité maximale du matériau à résister à une contrainte qui lui est appliquée (contrainte exercée par le déplacement de la traverse). Elle s'exprime en MPa.
- σ_e correspond à la limite élastique, l'allongement qui lui est associé est noté ϵ_e . Elle correspond à la contrainte maximale à laquelle résiste le matériau dans le domaine élastique. Son unité est le MPa.
- E est le module d'Young, autrement dit, le module d'élasticité. C'est une valeur intrinsèque au matériau qui s'exprime le plus souvent en GPa. On l'obtient en mesurant la pente à l'origine de la courbe, présente dans le domaine élastique.
- A%, l'allongement à la rupture. Elle correspond à la capacité du matériau à s'allonger avant sa rupture dans le domaine plastique. L'allongement n'a pas de dimension et peut se calculer en utilisant la formule :

$$A\% = \frac{L_u - L_0}{L_0} \times 100$$

Avec L_0 , la longueur initiale de la section de l'éprouvette et L_u , la longueur ultime de l'éprouvette avant rupture.

Les courbes de traction nominales (σ_n , ϵ_n) sont converties en courbes de traction réelles (σ , ϵ) via les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \epsilon &= \ln(1 + \epsilon_n) \\ \sigma &= \sigma_n (1 + \epsilon_n) \end{aligned}$$

Les valeurs retenues dans ce rapport correspondent aux valeurs vraies.

4.5 Rugosimétrie

Lorsque les échantillons sont prêts à être testés (ils sont alors polis-miroir), des mesures de rugosités sont faites avec un profilomètre de type KLA tencor - Alpha Step IQ présent à l'ENS Rennes.



Figure 34. Profilomètre KLA tencor – Alpha Step IQ.

Il s'agit d'un profilomètre à contact. La pointe en diamant entre en contact avec la surface du matériau à mesurer. Le positionnement vertical de la pointe est contrôlé par un capteur lors du déplacement sur la surface. La force d'appui de la pointe est contrôlée de façon à éviter l'endommagement de la pointe et de la surface (force d'appui utilisée : 15,1 mg). De même, la vitesse de balayage est lente (50 μ m/s dans notre cas). Ce type de profilomètre est souvent utilisé pour caractériser des semi-conducteurs, des matériaux fragiles.

Le profilomètre est placé en salle blanche. Il est équipé d'un palpeur qui se déplace à la surface de l'échantillon. Son déplacement vertical est analysé numériquement de façon à déterminer les paramètres de rugosité.

La rugosité d'une surface correspond à l'ensemble des irrégularités de cette surface. Elle est décrite à partir de certains paramètres (R_a , R_q) calculés, issus d'un profil de rugosité. Une fois la mesure réalisée, nous obtenons une courbe représentative de l'amplitude de surface mesurée selon l'axe Z de la pointe (en μ m) en fonction de la distance parcourue par la pointe sur l'échantillon (en μ m).

On relève principalement des paramètres de hauteur tels que le R_a et le R_q . La figure 35 est une représentation schématisée d'un profil de rugosité.

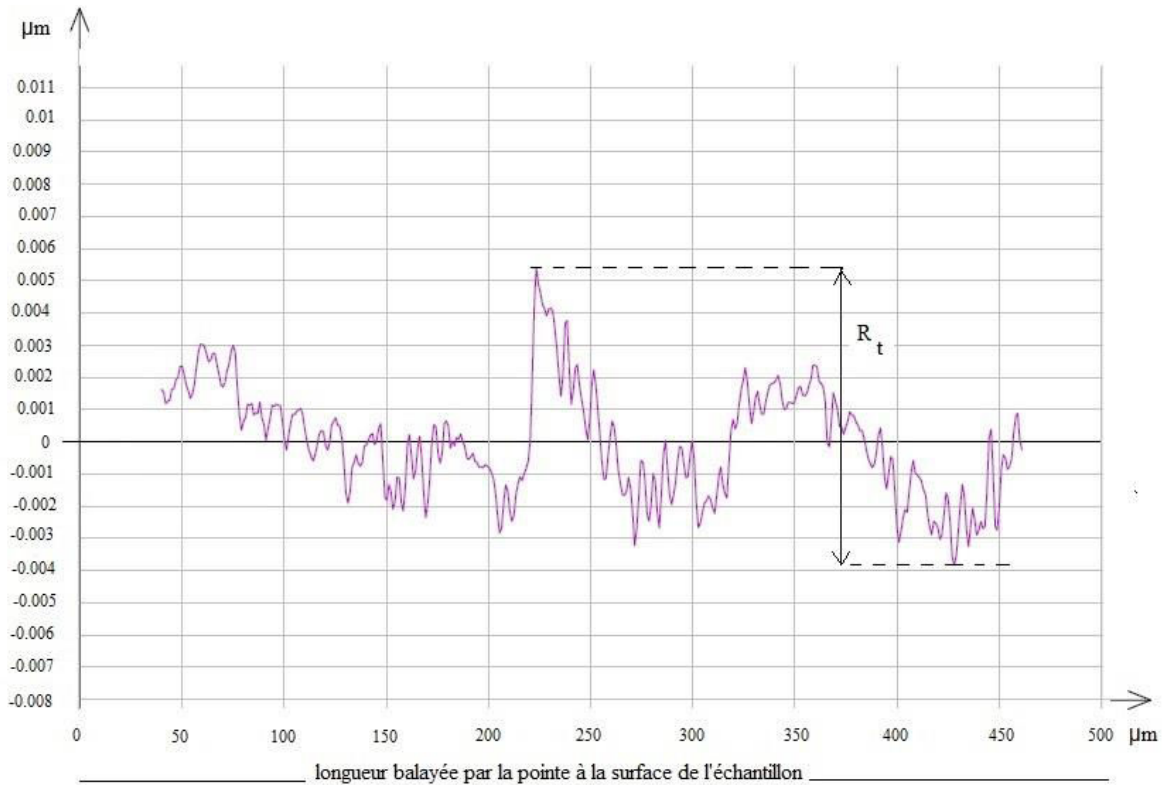


Figure 35. Schéma d'un profil de rugosité.

- l_m (μm), longueur mesurée, correspond à la distance parcourue par la pointe à la surface du matériau lors de l'établissement du profil de rugosité.
- Le R_a correspond à l'écart moyen arithmétique du profil de rugosité réalisé par rapport à la ligne médiane du profil sur la longueur mesurée. Son expression mathématique s'écrit sous la forme suivante :

$$R_a = \frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} |y(x)| dx$$

- Le R_q représente l'écart moyen quadratique du profil de rugosité réalisé. Sa formule est :

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_m} \int_{x=0}^{x=l_m} y^2(x) dx}$$

Les paramètres utilisés pour effectuer les mesures sont les suivants :

- Longueur balayée par la pointe à la surface de l'échantillon : 500 μm
- Vitesse de déplacement de la pointe : 50 μm/s
- Fréquence (nombre de fois par seconde que les informations sont enregistrées) : 50 Hz
- Résolution (vitesse à laquelle les données du profil sont testées par le convertisseur analogique): 1 μm

Ces mesures sont effectuées avant et après essai corrosion, ainsi que avant et après nitruration gazeuse des échantillons. Trois mesures par échantillon ont été réalisées.

La rugosité d'une surface détermine la capacité du matériau à avoir un revêtement de surface. Plus la surface est rugueuse, plus elle sera apte à recevoir un traitement de surface. Il ne faut cependant pas que la rugosité soit trop importante, auquel cas, le revêtement ne parviendra pas à recouvrir l'ensemble de la surface.

La rugosité joue un rôle essentiel concernant la mouillabilité des surfaces. En effet, la dispersion d'un liquide sur une surface semble être facilitée par une augmentation de la rugosité.

Dans le cas du winch, nous cherchons donc à avoir des rugosités qui soient les plus faibles possibles, de façon à favoriser l'écoulement de l'eau de mer et ainsi éviter au mieux la corrosion des pièces [Yin, 2008 ; Liu, 2007 ; Zhang, 2011 ; Mohamed, 2014 ; Gnedenkov, 2011].

5 Analyses physico-chimiques : mesures électrochimiques

Reprenons la définition du terme corrosion issue de la norme DIN EN ISO 8044 :

« Interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

*NOTE : Cette interaction est généralement de **nature électrochimique** ».*

La corrosion des matériaux se fait souvent par le biais de réactions électrochimiques à l'interface entre le matériau et l'électrolyte, c'est-à-dire l'environnement dans lequel le métal est placé.

Une vitesse de corrosion stable s'explique par un équilibre entre des réactions électrochimiques opposées appelées réaction anodique et réaction cathodique. Une réaction anodique se déroule lorsque le métal s'oxyde en libérant des ions dans l'électrolyte. La réaction cathodique a lieu lorsque des espèces environnantes telles que O_2 ou H^+ se réduisent en enlevant des électrons du métal. Lorsque ces deux réactions s'équilibrent, le flux d'électrons de chaque réaction s'équilibre et il n'y a pas de courant électrique qui se produit.

5.1 Dispositif trois électrodes

Nous avons effectué des essais de corrosion par le biais de mesures électrochimiques. L'appareil utilisé est un potentiostat de type VoltaLab PGZ100 Radiometer Analysis, relié à un ordinateur contenant le logiciel VoltaMaster 4, permettant l'obtention et l'analyse des résultats.

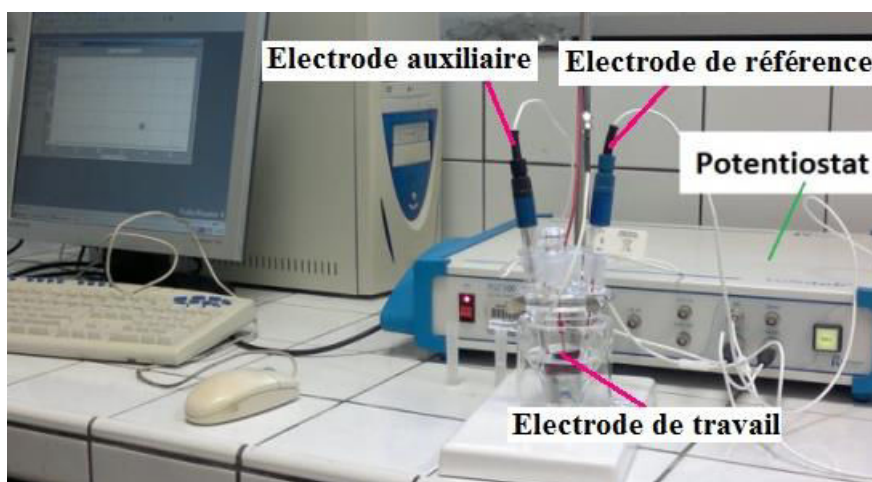


Figure 36. Schéma du montage trois électrodes.

Le potentiostat est relié à une cellule électrochimique constituée de trois électrodes que sont l'électrode de travail, l'électrode de référence et l'électrode auxiliaire (figure 36).

Son principe de fonctionnement peut être représenté schématiquement comme sur la figure 37 (issue de la documentation technique du logiciel VoltaMaster 4).

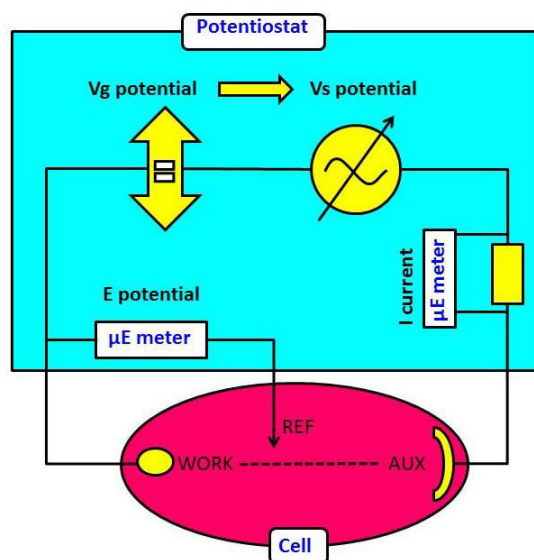


Figure 37. Schéma représentatif du fonctionnement du potentiostat VoltaLab PGZ100 Radiometer Analysis.

Le potentiostat impose une différence de potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et, mesure le courant entre l'électrode auxiliaire et l'électrode de travail.

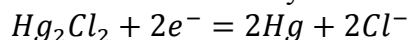
- L'**électrode de travail** correspond au matériau à caractériser électrochimiquement, plus précisément, il s'agit d'une interface électrochimique. L'échantillon a été enrobé de façon à le polir jusqu'au poli-miroir, ceci permet de s'affranchir un maximum des défauts de surfaces. Pour les mesures électrochimiques, l'échantillon est ensuite désenrobé. Sa rugosité de surface est mesurée avant et après ces mesures.

La surface de l'échantillon exposée dans l'électrolyte est de 0,45 cm².

- L'**électrode de référence** est au calomel saturée, appelé ECS. Le potentiel de cette

électrode dépend uniquement de l'activité des ions chlorures dans l'électrolyte. Elle est constituée de mercure métallique Hg en contact avec du calomel $Hg_2Cl_2(s)$, ce dernier étant en équilibre avec du chlorure de potassium saturé KCl. Son potentiel peut être déterminé par le biais d'un fil de platine plongé dans le mercure.

Cette électrode fait intervenir la réaction d'oxydo-réduction suivante :



- **L'électrode auxiliaire**, appelée également contre-électrode, est une électrode de platine. Elle assure le passage du courant dans la cellule et permet ainsi de moduler le flux d'électrons et par conséquent l'intensité des réactions électrochimiques qui se produisent à la surface de l'électrode de travail. Cette électrode doit avoir une surface plus grande que celle du matériau à analyser.

Les électrolytes dans lesquels nous avons choisis de travailler sont une solution de chlorure de sodium NaCl 3% (0,5M) au pH égal à 7,68 et de l'eau de mer naturelle provenant de Pénestin, située sur la côte atlantique bretonne au pH égal à 7,92.

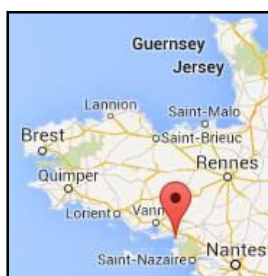


Figure 38. Pénestin, lieu de prélèvement de l'eau de mer.

Le choix particulier de la solution de chlorure de sodium réside dans le fait que les ions Na^+ et Cl^- sont majoritairement présents dans l'eau de mer, et, permet de dissocier les interactions possibles dues aux autres éléments présents dans l'eau de mer [Millero, 2008 ; Gros, 2008].

Les essais de corrosion ont été menés à température ambiante (20°C) dans des conditions statiques c'est-à-dire avec des électrodes fixes sur un support et sans mélange de la solution. La solution est systématiquement changée avant de lancer un essai afin d'éviter la présence éventuelle de particules ioniques résiduelles issues de la mesure précédente.

Avec ce dispositif, plusieurs types de mesures électrochimiques ont été effectués.

5.1.1 Mesure de potentiel libre : OCP

La résistance du titane et de ses alliages en corrosion dans un milieu est liée à la qualité de la couche du film d'oxydes formé lorsqu'ils sont placés dans ce milieu. Cette couche doit être à la fois uniforme et stable [Capela, 2008].

L'OCP (Open Circuit Potential) est le potentiel d'équilibre du matériau en l'absence de connections électriques sur le matériau. On l'appelle également potentiel libre (« free potential »).

Le but est d'évaluer les propriétés physico-chimiques de l'alliage de titane dans des

solutions salines pendant une durée donnée. L'idée étant d'évaluer le comportement en corrosion électrochimique du film d'oxydes, il est nécessaire de laisser suffisamment de temps à l'OCP de se stabiliser avant de commencer une mesure électrochimique. En effet, une augmentation du potentiel au début de la mesure représente la formation de la couche de passivation constituée d'oxydes de titane. Puis une augmentation plus lente du potentiel montre la croissance du film d'oxydes à la surface de l'alliage de titane [*Capela*, 2008].

Une valeur d'OCP constante signifie que le système *Interface du matériau/électrolyte* a atteint un état stable. Le temps mis pour atteindre la stabilité du potentiel est variable selon les matériaux, cela peut durer quelques minutes comme plusieurs heures ou quelques jours. Dans notre cas, nous verrons que les temps mis, pour obtenir un potentiel stable lors de la mesure OCP, sont longs (plusieurs heures ou jours). Comme nous avons beaucoup de cas à étudier et qu'aucune information sur des mesures électrochimiques faites sur ces matériaux n'a été trouvée dans la bibliographie, nous avons choisi de fixer un temps de mesure d'OCP de 49h (Cf. partie 5.1.3.) avant de faire un essai de voltammétrie cyclique.

Lors d'une mesure d'OCP, nous obtenons un graphique représentant le potentiel en fonction du temps de mesure.

Prenons deux exemples illustratifs (figures 39 et 40) pour lesquels l'alliage de titane étudié est l'alliage TIMETAL 555 placé dans la solution NaCl 3%. Sur la figure 39, l'alliage Ti-5553 est nitruré sous azote. L'alliage Ti-5553 apparaissant sur la figure 40 est à l'état recristallisé-trempé.

La courbe représentée sur la figure 39 montre une augmentation du potentiel au cours du temps. Ici la valeur du potentiel est rapidement stabilisée (moins de 30 minutes) à environ -632 mV. Dans ce cas, les réactions anodiques et cathodiques se sont équilibrées rapidement.

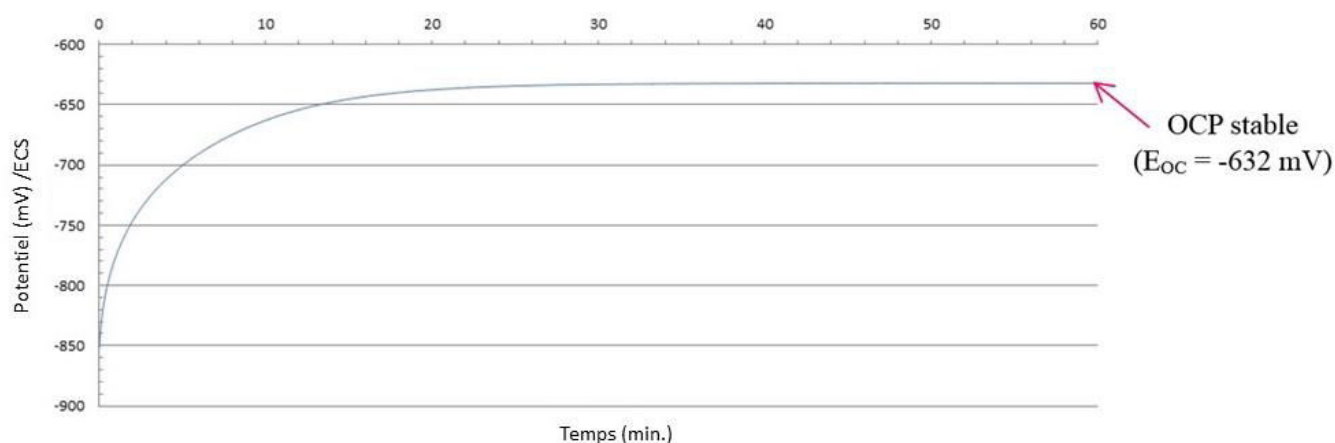


Figure 39. Ti-5553 nitruré, NaCl 3%, mesure d'OCP.

Prenons le cas où l'alliage de titane Ti-5553 est à l'état recristallisé-trempé et placé dans NaCl 3% (figure 40).

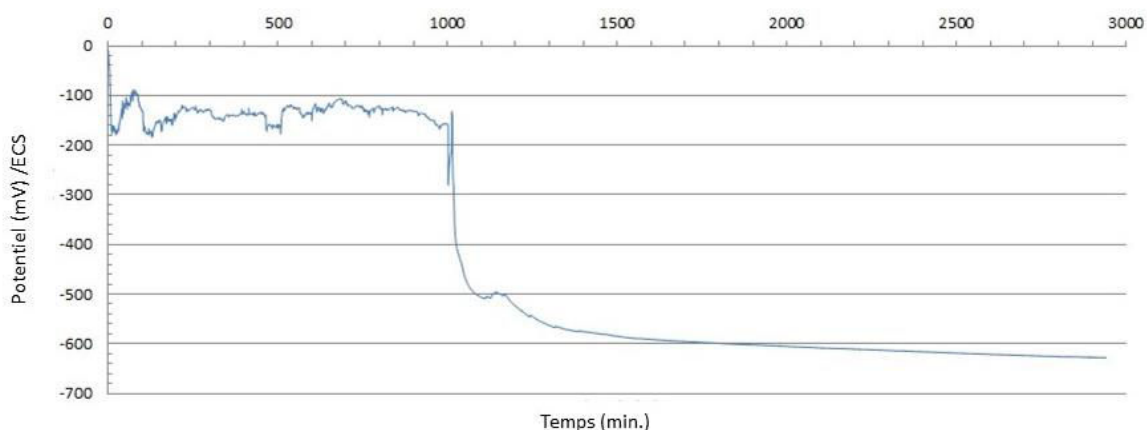


Figure 40. Ti-5553 recristallisé-trempe, NaCl 3%, mesure d'OCP avant mesure en voltammétrie.

Si, par exemple, la réaction anodique libère trop d'électrons, l'excès d'électrons va abaisser la valeur du potentiel, ce qui ralentira la réaction anodique et qui accélèrera la réaction cathodique.

Sur la figure 40, lorsque le potentiel augmente, cela signifie que la réaction cathodique est ralentie et donc que le métal se passive (alliage de titane). Lorsque le potentiel diminue, la réaction cathodique s'accélère. Cette courbe montre la tendance du matériau à se défendre contre l'attaque de l'électrolyte à sa surface. Au bout d'un certain temps (à partir de 1 700min.), on remarque que le potentiel commence à se stabiliser, les réactions commencent à s'équilibrer.

5.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique

Une mesure de voltammétrie cyclique est une mesure électrochimique faisant varier la différence de potentiel électrique appliquée au matériau à une vitesse de balayage choisie et qui mesure la réponse en densité de courant (courant dû aux réactions d'oxydo-réduction). Le potentiostat applique le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence, et mesure le courant entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire de platine.

Dans les paramètres de cet essai, nous déterminons la plage de potentiels à balayer. Afin d'observer le comportement du film passif de l'alliage de titane, nous choisissons d'effectuer le balayage en commençant dans le sens de la réaction cathodique. Lorsque le potentiel minimum est atteint, le sens change, le balayage prend la direction anodique jusqu'à atteindre le potentiel maximum défini au départ dans la gamme des potentiels à balayer. L'espèce produite lors de la réduction cathodique s'oxyde donnant lieu à un courant anodique [Landolt, 2003]. A cette étape, le sens du balayage du potentiel s'inverse et repart dans le sens cathodique pour revenir au potentiel initial (potentiel libre), l'espèce précédemment oxydée se réduit lors du changement de direction.

Plusieurs cycles sont ainsi effectués, nous avons choisi d'en faire 10 par mesure de voltammétrie cyclique afin d'observer le comportement de la couche de passivation. La croissance, et donc l'épaisseur, du film d'oxyde dépend du potentiel maximal appliqué [Peláez-Abellán, 2007].

A l'issue d'une telle mesure, la courbe obtenue représente la densité de courant mesurée (en ordonnée) en fonction du potentiel appliqué (en abscisse), telle que la courbe apparaissant sur la figure 41.

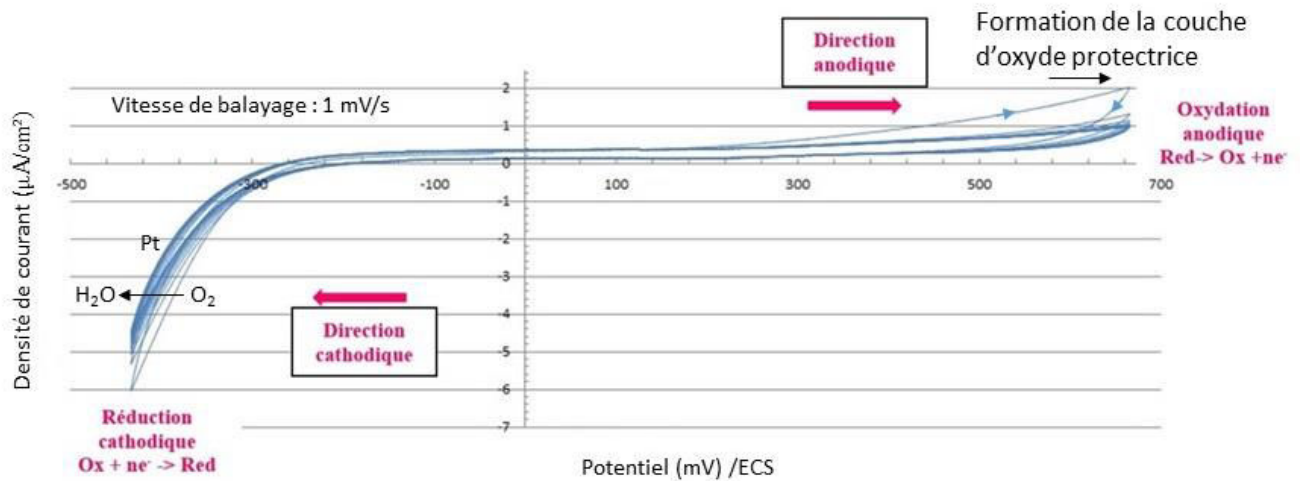


Figure 41. Ti-5553 nitruré, NaCl 3%, mesure de voltammétrie cyclique.

Lorsque $I < 0$, il s'agit d'un courant cathodique. Lorsque $I > 0$, le courant est anodique.

La figure 42 montre le type de courbes classiques pour des mesures de corrosion.

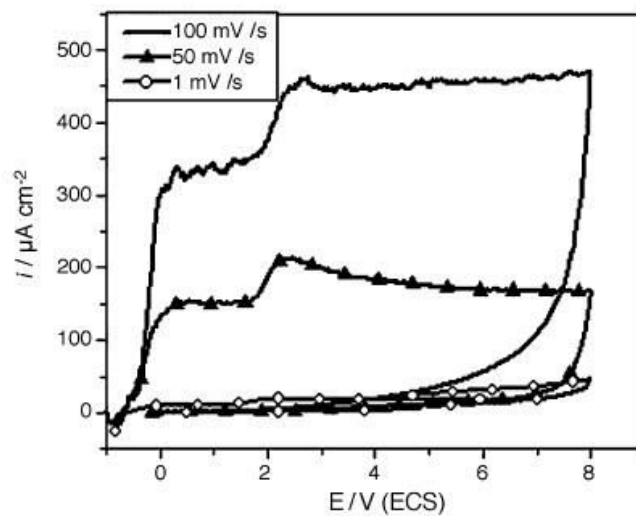


Figure 42. Voltammétrie cyclique pour un alliage de titane Ti-20Mo dans une solution physiologique de Ringer (8,61g/L NaCl + 0,49 g/L CaCl₂ + 0,30 g/L KCl) à différentes vitesses de balayage [Oliveira, 2007].

Les pics anodiques obtenus correspondent à la formation et croissance d'oxydes de titane. Les plateaux correspondent à la passivation de l'alliage de titane. Les densités de courant sont de l'ordre de quelques centaines de microampères. Lorsqu'un courant de passivation de quelques microampères est stable, les oxydes de titane formés (sous certaines conditions, ici dans l'électrolyte de Ringer) donnent une bonne protection du métal contre la corrosion dans la gamme des potentiels indiquée sur le graphique.

La vitesse de balayage choisie influence la vitesse de formation et croissance des oxydes, la migration des ions de l'oxyde, etc., ce qui modifie la vitesse de corrosion du métal [Oliveira, 2007].

5.1.3 Protocole de préparation des échantillons, programme et paramètres utilisés par échantillon et électrolyte

Chaque échantillon est tronçonné précisément (vitesse lente de 0,005 mm/s) puis enrobé et poli à la polisseuse automatique jusqu'au polissage miroir (Papiers SiC : P1200/30min/5N, P2400/30min/5N, P4000/30min/5N ; Polissage de finition : OPS/30min/5N).

Les échantillons polis sont nettoyés à l'éthanol puis séchés dans une étuve à 105°C pendant une heure minimum de façon à avoir une bonne qualité de surface.

Cette préparation doit être de bonne qualité de façon à minimiser la présence éventuelle d'hétérogénéités de surface, lesquelles perturberont alors la qualité des mesures électrochimiques.

Des mesures préliminaires ont été réalisées sur les trois alliages de titane (TIMETAL LCB, TIMETAL 555 et TIMETAL 21S) dans l'électrolyte NaCl 3% afin d'observer la corrosion des alliages. Le programme de mesure est le suivant :

- 1 mesure d'OCP d'une heure suivie d'une mesure en voltammétrie cyclique allant jusqu'à 8V avec une vitesse de balayage de 50 mV/s.

Pour chaque traitement thermomécanique et de surface effectués pour deux nuances d'alliages de titane (TIMETAL 555 et TIMETAL 21S), la séquence de mesures électrochimiques que nous avons définie est la suivante :

- 3 mesures OCP : 2 mesures de 24h avec une période de mesure de 10 secondes, suivi d'une mesure d'une heure avec une période de mesure de 1 seconde.
- 1 mesure de voltammétrie cyclique :

| <u>Electrolyte</u> | <u>NaCl 3%</u> | <u>Eau de mer de Pénestin</u> |
|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------------|
| Potentiel initial (OCP) | free | free |
| Amplitude minimale | -400 mV | -600 mV |
| Amplitude 2 maximale | 700 mV | 800 mV |
| Vitesse de balayage | 1 mV/sec | 1mV/sec |

Tableau 22. Paramètres utilisés pour une mesure de voltammétrie cyclique après 49h de mesure d'OCP.

Les échantillons sont ensuite observés au microscope optique.

Chaque matériau possède des caractéristiques électrochimiques (potentiel de corrosion, courbe intensité-potentiel) qui dépendent de l'environnement dans lequel il est situé. Dans la plupart des cas, et notamment dans le cas du winch, plusieurs matériaux sont en contact les uns avec les autres. Ces matériaux ne sont pas systématiquement identiques et ont donc des propriétés électrochimiques qui diffèrent. Dans ce cas, un phénomène particulier de corrosion apparaît que l'on appelle corrosion galvanique. Nous avons alors étudié ce phénomène de corrosion galvanique entre différents matériaux métalliques dans différents milieux.

5.2 Corrosion galvanique

Le couplage galvanique entre deux matériaux va créer une différence de potentiel entre eux. Le matériau au potentiel le moins élevé constitue l'anode et le matériau au plus haut potentiel constitue la cathode. La corrosion est localisée sur l'anode qui se dégrade en premier. Le couplage galvanique augmente la vitesse de corrosion de l'anode. L'environnement dans lequel ils sont placés va accélérer encore la vitesse de corrosion.

Au sein du winch, différents matériaux sont mis en contact. Nous avons alors mesuré les différences de potentiel qu'il pouvait y avoir entre différents matériaux lorsqu'ils sont placés dans des électrolytes différents.

Les électrolytes choisis pour faire ce type d'essai sont l'acide nitrique 0,5M HNO_3 (pH=1,33), le chlorure de sodium NaCl 3% (pH=7,68) et l'hydroxyde de sodium 5M NaOH (pH=12,22). Le pH de l'eau de mer variant entre 7,5 et 8,5 [Creus, 2013], nous avons choisi de balayer une zone plus large de pH.

Le principe de la mesure consiste à mettre deux matériaux dans un même électrolyte et de mesurer la différence de potentiel existante via un oscilloscope.

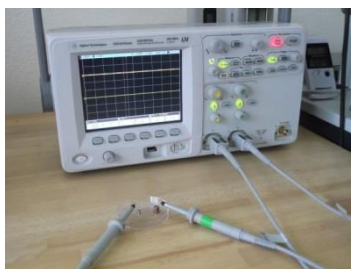


Figure 43. Matériel utilisé pour évaluer la corrosion galvanique.

Les résultats nous permettent de voir l'influence de milieux avec différents pH sur le contact entre deux matériaux. Cela permet de faire un choix entre les matériaux que l'on peut mettre en contact, de voir quel matériau constitue l'anode, et ainsi d'éviter la corrosion accélérée d'une pièce du winch.

On représente les résultats sous forme d'histogramme (différence de potentiel en ordonnée, matériaux comparés en abscisse, les barres de l'histogramme représentent une différence de potentiel entre un alliage de titane étudié et les matériaux indiqués en abscisse) ou sous forme de série galvanique par électrolyte (classement des métaux selon un axe partant du matériau au plus faible potentiel et allant au matériau au plus fort potentiel).

La résistance à la corrosion des alliages de titane peut être améliorée en réalisant un traitement de surface. Par ailleurs, les alliages de titane ont un coefficient de frottement élevé, ce qui suscite une mauvaise qualité de frottement. Un traitement de surface peut améliorer le comportement en frottement du titane et de ses alliages. Le winch est constitué d'engrenages et est placé en milieu marin, un traitement de surface approprié doit donc être défini. Dans cet objectif, nous avons choisi de réaliser un traitement thermochimique de type nitruration gazeuse sur l'alliage de titane le plus récent historiquement, l'alliage Ti-5553 (2005).

6 Traitement de surface : Nitruration

Afin d'améliorer l'état de surface de nos alliages, nous avons donc effectué un traitement de surface : la nitruration en phase gazeuse. La présence de nitrures, à la fois en surface et dans la zone de diffusion, confèrent à l'alliage des propriétés tribologiques tels qu'une dureté de surface élevée et un coefficient de frottement faible [**Leroux**, 2012]. La nitruration gazeuse d'un alliage permet d'augmenter la dureté de surface et la résistance à la fatigue. L'augmentation de la dureté de surface induit une haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. L'azote dissous et la précipitation de nitrures durs dans la zone de diffusion améliorent la résistance à la fatigue de l'alliage.

Pour ce traitement de surface, nous avons choisis de nous concentrer sur l'alliage Ti-5553, récent historiquement, et de plus en plus utilisé, notamment pour les applications aéronautiques telles que les trains d'atterrissage des avions [**Braham Bouchnak**, 2010].

L'objectif est d'observer le comportement en corrosion de cet alliage de titane nitruré et de déterminer notamment la dureté de l'alliage, en surface et selon la profondeur de pénétration de la pointe Berkovich, via la technique de nanoindentation. Deux traitements de nitruration gazeuse différents ont été réalisés. Ces deux traitements sont décrits dans le chapitre V. Dans chaque cas, l'épaisseur de la couche de nitrures a été caractérisée en utilisant le microscope électronique à balayage et la nanoindentation. Les phases en présence ont été déterminées en diffraction des rayons X. La microscopie électronique à balayage a permis également d'observer la microstructure de l'alliage de titane nitruré.

Avant d'effectuer le traitement de nitruration, les échantillons sont tronçonnés de façon précise afin d'avoir des bords lisses. Ils sont ensuite enrobés et polis jusqu'au polissage miroir avec une polisseuse automatique via le protocole suivant : P1200/30min/5N ; P2400/30min/5N ; P4000/30min/5N et OPS/30min/5N. Ils sont ensuite désenrobés. Le fait d'avoir des bords lisses permet d'éviter l'incrustation de résine, la résine résiduelle pouvant s'évaporer dans le four de nitruration gazeuse. Ces échantillons sont nettoyés dans un bûcher d'éthanol aux ultrasons pendant quelques minutes puis séchés dans une étuve à 105°C pendant au moins 1h.



Figure 44. Four de nitruration.

Un support en verre est utilisé pour y placer les échantillons, il est préalablement nettoyé

à l'acétone puis à l'éthanol, il est ensuite mis dans l'étuve à 105°C pendant 1h minimum également.

Une fois le support et les échantillons prêts, nous les plaçons dans le four de nitruration (fig. 44). Afin d'éviter la présence d'impuretés éventuelles au sein du four, plusieurs balayages sont effectués. Le tube est mis sous vide primaire pendant 30 minutes puis sous argon pendant 20min. Ce balayage est réalisé quatre fois. Puis un balayage au vide primaire est de nouveau effectué pendant 30 min suivi d'un balayage à l'azote à une pression de 0,3 atm pendant 20 minutes. Un vide primaire est refait pendant 30 minutes. Enfin, le tube est rempli d'azote gazeux à une pression de 0,3 atm. On effectue ensuite la montée en température, et le traitement peut se dérouler. Les paramètres responsables de la qualité du traitement de surface sont la température et le temps du traitement. Ces paramètres peuvent conduire à des épaisseurs de couches variées. La température maximale que l'on peut utiliser avec le four de nitruration du laboratoire est de 940°C.

7 Conclusion

L'ensemble de ces essais permet de faire une analyse métallurgique, métallographique, cristallographique, mécanique et électrochimique des alliages de titane β -métastables que nous étudions en fonction des traitements thermiques, thermomécaniques et des traitements de surface effectués.

Les caractérisations métallurgique, métallographique, cristallographique et mécanique constituent le chapitre III de cette thèse. La caractérisation électrochimique des alliages de titane fait partie du chapitre IV. L'analyse des traitements thermochimiques de nitruration gazeuse sur l'alliage de titane Ti-5553 est effectuée au cours du chapitre V.

CHAPITRE III – CARACTERISATIONS MICROSTRUCTURALE ET MECANIKES

Dans un premier temps, les alliages de titane sélectionnés doivent répondre aux exigences, en termes de résistance mécanique, du cahier des charges.

Ce chapitre intègre les cycles de traitements thermiques et thermomécaniques réalisés sur les alliages de titane β -métastables sélectionnés pour notre application, ainsi que les résultats qui en découlent lors des caractérisations mécaniques et microstructurale.

Chapitre III – Caractérisations microstructurale et mécaniques

| | |
|--|-----|
| Introduction..... | 78 |
| 1 Matériaux concurrents | 79 |
| 2 Microanalyse EDS des alliages de titane étudiés | 80 |
| 2.1 TIMETAL LCB: Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al | 80 |
| 2.2 TIMETAL 21S: Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si | 81 |
| 2.3 TIMETAL 555: Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe | 82 |
| 2.4 Conclusion..... | 82 |
| 3 Traitements thermomécaniques (TTM) | 83 |
| 3.1 TTM pour les trois nuances d'alliages étudiées | 83 |
| 3.2 TTM supplémentaire pour l'alliage TIMETAL 555 | 84 |
| 3.3 Conclusion sur les traitements thermomécaniques..... | 84 |
| 4 Caractérisation des microstructures | 85 |
| 4.1 Analyse de diffraction des rayons X | 85 |
| 4.1.1 Etat recristallisé-trempé..... | 85 |
| 4.1.2 Etat trempé et revenu..... | 87 |
| 4.1.3 Traitement thermique supplémentaire du TIMETAL 555 | 89 |
| 4.2 Microstructures observées au MEB | 91 |
| 4.2.1 TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu | 92 |
| 4.2.2 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu | 94 |
| 4.2.3 TIMETAL 555 | 95 |
| 4.2.4 Conclusion sur les microstructures | 98 |
| 4.3 Microstructures observées au MET | 98 |
| 4.3.1 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu | 98 |
| 4.3.2 TIMETAL 555..... | 99 |
| 5 Caractérisations mécaniques..... | 103 |
| 5.1 Microduretés Vickers..... | 103 |
| 5.2 Essais de traction | 103 |
| 5.2.1 TIMETAL LCB | 104 |
| 5.2.2 TIMETAL 21S | 106 |
| 5.2.3 TIMETAL 555 | 109 |
| Synthèse et conclusion | 113 |

Introduction

Cette partie comprend les résultats obtenus en caractérisations métallographique et mécaniques suite à des traitements thermiques et thermomécaniques définis pour les nuances de titane TIMETAL LCB, TIMETAL 21S et TIMETAL 555.

Une courte synthèse sur les matériaux concurrents est dans un premier lieu présentée de façon à revoir la raison du choix des alliages de titane pour le winch innovant et d'effectuer des comparaisons avec les alliages de titane étudiés.

La caractérisation de la microstructure utilise les techniques de diffraction des rayons X, de microscopie électronique à balayage et de microscopie électronique de transmission.

La caractérisation mécanique est constituée d'essais de microduretés Vickers et d'essais de traction uniaxiale.

Les résultats sont ensuite synthétisés.

1 Matériaux concurrents

Divers matériaux métalliques utilisés dans les winches concurrents ont été présentés dans le premier chapitre. Ces matériaux sont principalement des aciers inoxydables, alliages d'aluminium, cupro-aluminums et laitons.

Selon leurs compositions d'alliage, les traitements thermiques et thermochimiques appliqués, les procédés utilisés, les aciers sont plus ou moins résistants mécaniquement. Des cycles de traitements thermiques permettent d'optimiser les caractéristiques mécaniques (trempe, revenu, recuit). Ces matériaux peuvent avoir un faible coefficient de frottement par le biais de traitements thermochimiques tels que la sulfinitation (diffusion de soufre en périphérie) par exemple. La nitruration (diffusion d'azote) permet d'augmenter la dureté superficielle. D'autres traitements sont possibles tels que la cémentation, la cyanuration ou la carbonitruration. Les aciers inoxydables sont très utilisés dans l'environnement marin grâce à leur résistance à la corrosion (notamment lorsqu'ils contiennent du molybdène comme le 316L ou 317L) [Davison, 1986]. Les aciers inoxydables aujourd'hui utilisés pour des pièces de structure des winches sont des aciers inoxydables austénitiques, ferritiques et à durcissement par précipitation. Ces matériaux sont intéressants mais leur densité élevée (de l'ordre de $8,5 \text{ g/cm}^3$) ne nous est pas favorable dû au nombre important de pièces à réaliser pour le winch innovant.

Contrairement aux aciers inoxydables, les alliages d'aluminium ont une faible densité (de l'ordre de $2,7 \text{ g/cm}^3$). Ces alliages pourraient nous intéresser. Cependant leurs propriétés mécaniques sont largement insuffisantes pour pouvoir être utilisés dans des pièces de structure devant supporter de très fortes contraintes mécaniques (au-delà de $1\,000 \text{ MPa}$).

Les cupro-aluminums sont utilisés principalement pour leur bonne résistance à la corrosion et en particulier à la corrosion marine. Ils sont susceptibles d'avoir des propriétés mécaniques aussi élevées que celles des aciers de construction. Cependant, ils ont également une densité élevée généralement comprise entre 8 et 9 g/cm^3 (du même ordre de grandeur que celle des aciers inoxydables). Pour leur densité élevée et leurs propriétés mécaniques insuffisantes, leur utilisation n'est pas appropriée au winch innovant. Certaines propriétés mécaniques des alliages CuAl10Fe5Ni5 et CuAl10Fe3 sont données dans des fiches techniques du *Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages*.

Les laitons sont très utilisés car ils sont faciles à élaborer. De base, ils sont constitués de zinc et de cuivre. Le zinc a son importance car lorsque sa teneur augmente, la résistance mécanique et la dureté de l'alliage est améliorée [Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages].

Les laitons au plomb (cuivre + zinc + plomb) possèdent une excellente malléabilité à chaud, l'usinage est facilité grâce à la présence de plomb [Kim, 2006] au sein de la microstructure. L'inconvénient est leur densité élevée (entre 8 et 9 g/cm^3). Des propriétés des alliages CuZn34Pb1, CuZn40 et CuZn38Pb1 sont également fournies sous forme de fiches techniques du *Centre d'Information du Cuivre, Laitons et Alliages*.

Les alliages de titane ont un ratio résistance mécanique/densité plus élevé que les catégories d'alliages généralement utilisés dans les winches concurrents. Ceci a ainsi orienté notre choix pour les alliages de titane β -métastables, en particulier, les nuances TIMETAL LCB, TIMETAL 21S et TIMETAL 555.

2 Microanalyse EDS des alliages de titane étudiés

Les compositions commercialisées sont en % massique : Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al (TIMETAL LCB), Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si (TIMETAL 21S) et Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe (TIMETAL 555). Des analyses de composition à l'état brut de réception sont réalisées à l'aide de la microanalyse EDS du microscope électronique à balayage sur nos alliages de façon à valider leur composition chimique. Des modifications de la composition chimique peuvent apparaître lors de l'élaboration de l'alliage ou lors du traitement thermomécanique employé. Ne connaissant pas précisément l'histoire des alliages de titane reçus, il convient donc de vérifier la composition de nos alliages à la réception.

Pour chacun des spectres EDS obtenus, l'axe des abscisses correspond aux énergies des photons reçus par le détecteur, et, l'axe des ordonnées correspond au nombre de photons reçus (exprimé en nombre de coups).

2.1 TIMETAL LCB: Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al

Le spectre d'analyse chimique EDS de l'alliage TIMETAL LCB à l'état brut de réception obtenu au microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 est présenté sur la figure 45.

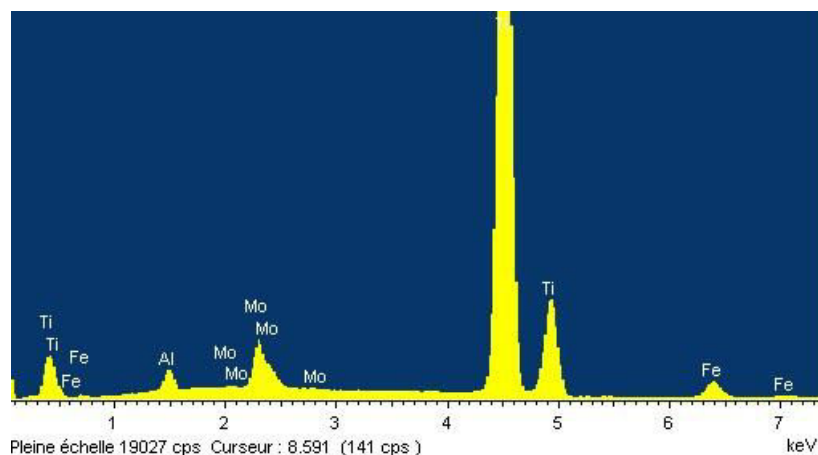


Figure 45. Analyse chimique EDS de l'alliage TIMETAL LCB à l'état brut de réception.

Il en résulte la composition chimique dans le tableau 23.

| Eléments détectés | Ti K | Mo K | Fe K | Al K |
|-------------------|-------|------|------|------|
| %Masse | 88.15 | 6.19 | 4.17 | 1.49 |
| % Atomique | 90.44 | 3.17 | 3.67 | 2.72 |

Tableau 23. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL LCB à l'état brut de réception.

Les compositions chimiques indiquées pour les alliages de titane commercialisés sont exprimées en %Masse. Les valeurs indiquées dans le nom commercial TIMETAL LCB sont proches de celles obtenues au microscope électronique à balayage. La composition chimique est juste.

2.2 TIMETAL 21S: Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si

Le spectre d'analyse chimique EDS obtenu au microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 pour l'alliage TIMETAL 21S est présenté en figure 46.

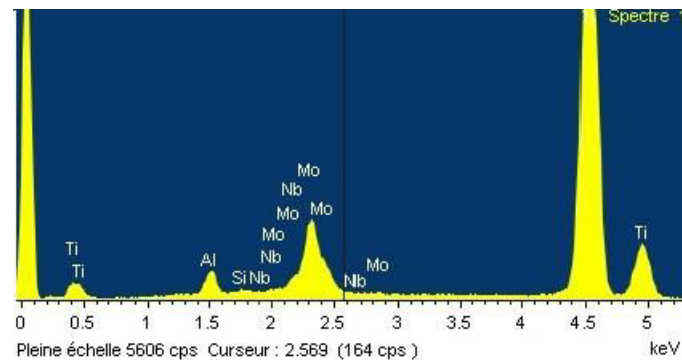


Figure 46. Analyse chimique EDS de l'alliage TIMETAL 21S à l'état brut de réception.

La composition chimique qui lui est associée est donnée dans le tableau 24.

| Eléments détectés | Ti K | Mo L | Nb L | Al K | Si K |
|-------------------|-------|-------|------|------|------|
| % Masse | 78.69 | 15.64 | 2.81 | 2.63 | 0.23 |
| % Atomique | 84.61 | 8.39 | 1.56 | 5.02 | 0.42 |

Tableau 24. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL 21S à l'état brut de réception.

De la même façon que précédemment, nous regardons surtout la composition chimique en %Masse de façon à comparer les chiffres avec ceux donnés par le fournisseur. L'ensemble des éléments d'addition sont présents avec des pourcentages massiques proches des pourcentages massiques commercialisés. La composition chimique de notre alliage TIMETAL 21S à l'état brut de réception est donc correcte.

2.3 TIMETAL 555: Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe

L'analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL 555 a été faite avec un microscope électronique à balayage de type Philips XL30i couplé à un système de microanalyse de marque PGT. L'emploi de ce microscope s'explique par le fait que le microscope électronique à balayage JEOL JSM 6400 habituellement utilisé était indisponible au moment souhaité.

La microanalyse X effectuée sur l'alliage TIMETAL 555 à l'état brut de réception a donné lieu au spectre présenté sur la figure 47.

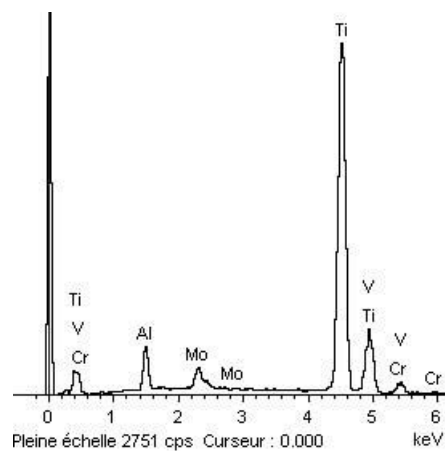


Figure 47. Analyse chimique de l'alliage TIMETAL 555 à l'état brut de réception.

La composition chimique du matériau qui lui est associée est donnée dans le tableau 25.

| Eléments détectés | Ti K | Al K | Mo L | V K | Cr K |
|-------------------|-------|------|------|------|------|
| % Masse | 81.50 | 5.15 | 5.84 | 4.47 | 3.04 |
| % Atomique | 81.05 | 9.09 | 2.90 | 4.18 | 2.78 |

Tableau 25. Analyse de composition chimique de l'alliage TIMETAL 555 à l'état brut de réception.

Le fer, présent en faible quantité, n'est pas détecté ici. Les pics de détection du fer et du titane entre 0 et 1 keV sont proches, la faible présence de fer ainsi que le quasi-recouvrement des raies K du titane et du fer justifient l'absence de détection de cet élément. Afin de détecter le fer, il aurait fallu aller entre 6 et 7 keV. Les autres éléments chimiques sont présents et dans des quantités proches de la composition chimique « commerciale ». La composition détectée pour le TIMETAL 555 est donc considérée comme correcte.

2.4 Conclusion

Les compositions chimiques des alliages de titane à l'état brut de réception correspondent à celles indiquées dans le nom commercial.

La partie 3 qui suit présente les traitements thermiques et thermomécaniques qui ont été appliqués dans le cadre de cette thèse et qui sont à la base de tous les résultats obtenus.

3 Traitements thermomécaniques (TTM)

3.1 TTM pour les trois nuances d'alliages étudiées

Les trois nuances de titane ont subi un traitement thermomécanique quasi-identique. Le cycle de traitements thermomécaniques que nous avons défini est représenté sur la figure 48.

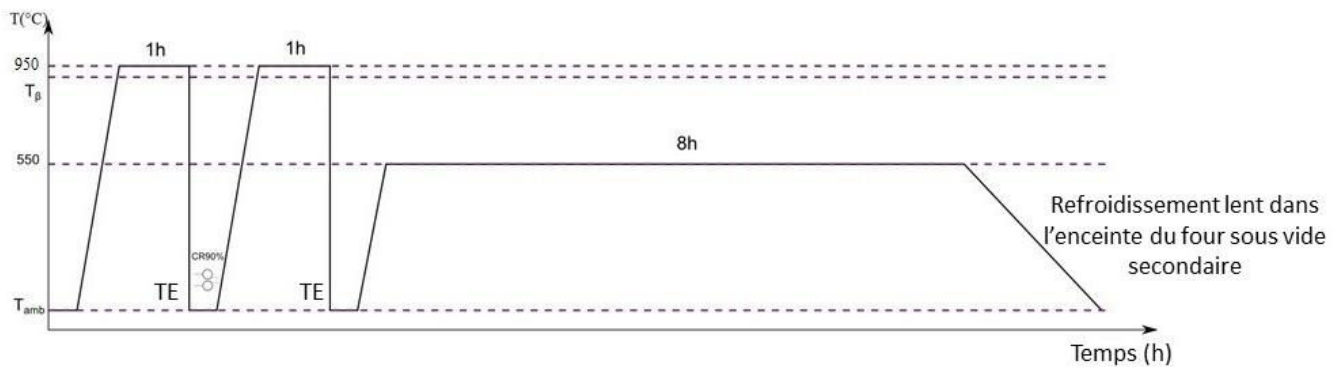


Figure 48. Traitement thermomécanique effectué sur les alliages de titane β -métastables étudiés.

Les traitements thermomécaniques sont constitués des étapes suivantes :

- Mise en solution des barres d'alliages : 950°C/1h + Trempe Eau.
- Laminage à froid avec un taux de laminage fixé à 90%.
- Recristallisation : 950°C/1h + Trempe Eau.
- Revenu : 550°C/8h + refroidissement four.

Seul l'alliage TIMETAL 21S, reçu sous forme de tôle d'épaisseur 0.8 mm, n'a pas subi de mise en solution ni de laminage à froid (car déjà laminé par le fournisseur). Ainsi l'alliage TIMETAL 21S a subi le traitement thermique à 950°C/1h + Trempe Eau suivi d'un revenu à 550°C/8h + refroidissement au four.

Il sera souvent évoqué par la suite l'état recristallisé et l'état trempé et revenu pour les alliages, de façon à distinguer l'état recristallisé-trempé et l'état trempé-revenu.

Le choix d'effectuer des traitements similaires permet de comparer ces trois alliages β -métastables le plus justement possible.

Un traitement thermomécanique supplémentaire a été effectué sur le TIMETAL 555 afin d'en améliorer ses propriétés mécaniques.

3.2 TTM supplémentaire pour l'alliage TIMETAL 555

Le traitement thermomécanique supplémentaire réalisé sur l'alliage TIMETAL 555 est schématisé sur la figure 49.

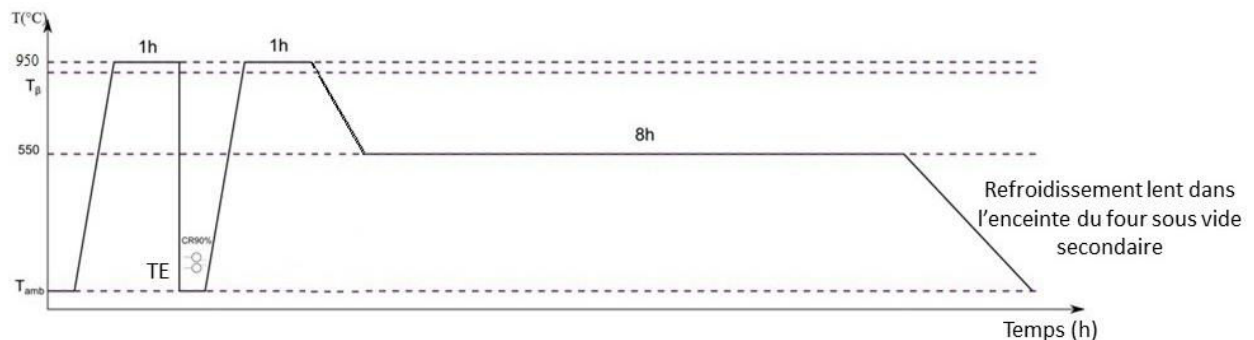


Figure 49. Traitement thermomécanique supplémentaire effectué sur l'alliage TIMETAL 555.

Il est constitué des étapes suivantes :

- Mise en solution des barres d'alliages : 950°C/1h + Trempe Eau.
- Laminage à froid avec un taux de laminage fixé à 90%.
- Traitement thermique : 950°C/1h + refroidissement à 550°C suivi de 550°C/8h + refroidissement four.

La seule différence qu'il y a ici avec le traitement thermomécanique précédent est l'absence de trempe lors du traitement faisant suite au laminage des barres de titane.

Pour cet alliage de titane TIMETAL 555, il convient d'écrire l'état trempé-revenu de l'alliage lorsque le traitement de recristallisation suivi d'une trempe a été effectué avant le revenu (traitement thermique identique à celui du TIMETAL LCB, figure 48). Il convient également de définir l'alliage à l'état non trempé, ou à l'état de revenu sans trempe, lors du traitement thermomécanique réalisé comme indiqué sur la figure 49.

3.3 Conclusion sur les traitements thermomécaniques

Ces traitements permettent d'optimiser la microstructure du matériau et d'obtenir des propriétés mécaniques élevées.

Les microstructures des alliages de titane ainsi que leurs propriétés mécaniques à l'état recristallisé-trempé, l'état trempé-revenu (pour les 3 nuances) et l'état non trempé (Ti-5553), sont ensuite caractérisées.

Le paragraphe 4 de ce chapitre présente les résultats de la caractérisation des microstructures qui a été faite (analyses en diffraction des rayons X et observation de la microstructure au microscope électronique à balayage et au microscope électronique en transmission), ainsi que de la caractérisation mécanique (essais de traction).

4 Caractérisation des microstructures

La caractérisation des microstructures commence par une analyse en diffraction des rayons X (DRX) sur les alliages de titane afin de déterminer les phases en présence à l'issue des traitements thermomécaniques. Ainsi des analyses de DRX ont été faites à l'issue du traitement de recristallisation + trempe ainsi qu'à l'issue du traitement thermomécanique complet pour chaque alliage de titane. L'analyse a été faite également sur l'état non trempé de l'alliage TIMETAL 555. Au cours de cette partie, les analyses de DRX sont présentées par TTM effectué, en comparant les alliages.

La caractérisation de la microstructure se poursuit ensuite par l'observation de la microstructure au MEB et au MET des alliages de titane dans les différents états de traitement.

4.1 Analyse de diffraction des rayons X

4.1.1 Etat recristallisé-trempé

Suite au traitement de recristallisation (950°C/1h + Trempe Eau), les analyses de diffraction des rayons X ont permis d'obtenir les différents diffractogrammes relatifs à chaque alliage de titane et présentés sur la figure 50.

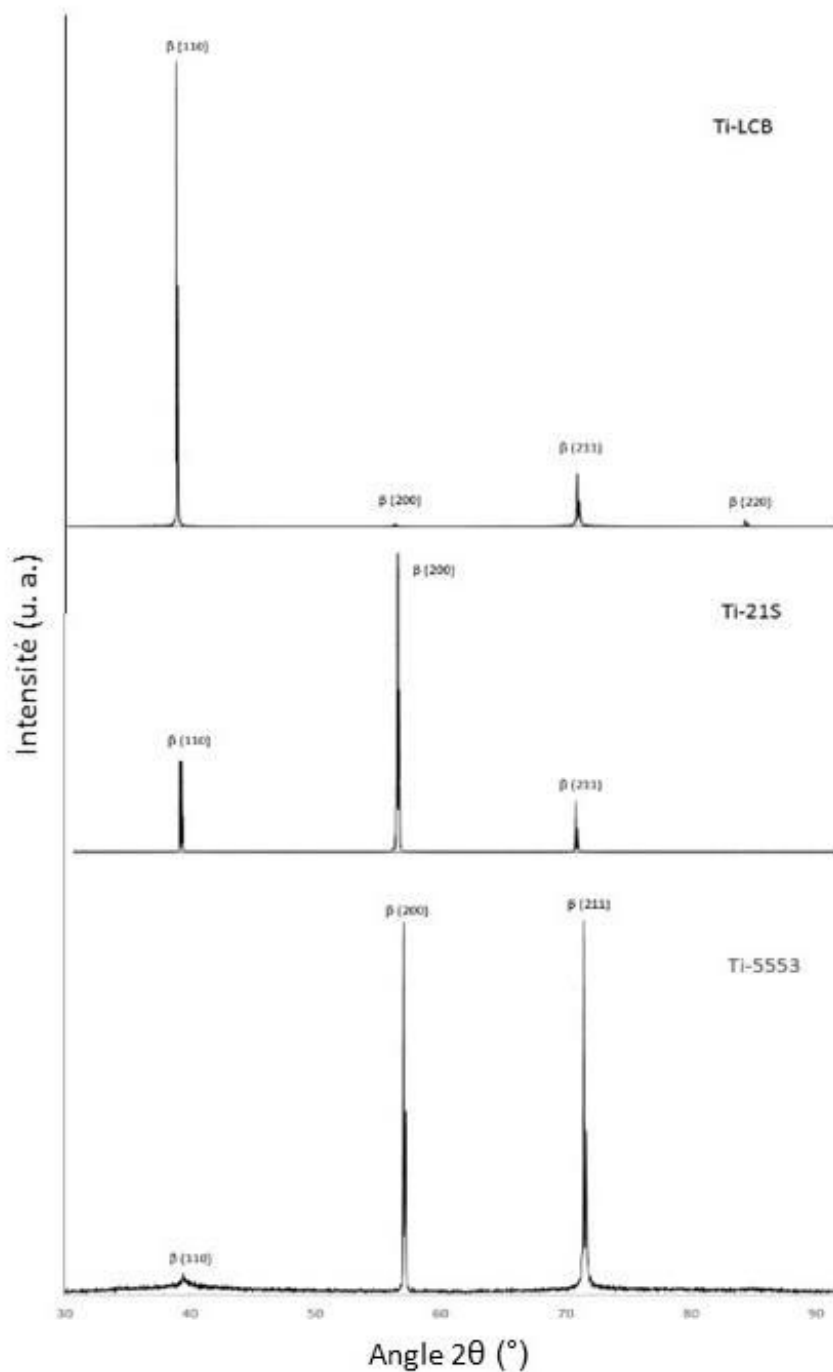


Figure 50. Diffractogrammes X des alliages de titane β -métastables étudiés à l'état recristallisé-trempé.

Ces diffractogrammes montrent la présence unique de la phase β à l'état recristallisé-trempé pour chaque alliage de titane. Le traitement de recristallisation se faisant à une température au-dessus de la température du transus β des alliages, ces résultats étaient attendus.

Les paramètres de maille de ces alliages ont été calculés sous le logiciel CellRef avec les paramètres de maille initiaux du titane commercialement pur (Ti CP) porté à haute température. La phase β du Ti CP a pour paramètre de maille : $a = 3.3065 \text{ \AA}$.

Les paramètres de maille affinés sous CellRef pour les trois nuances de titane étudiés sont reportés dans le tableau 26.

| Alliages : recristallisés-trempés | TIMETAL LCB | TIMETAL 21S | TIMETAL 555 |
|--------------------------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Phase β | $a = 3.2345 \text{ \AA}$ | $a = 3.2471 \text{ \AA}$ | $a = 3.2317 \text{ \AA}$ |

Tableau 26. Paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état recristallisé-trempé.

Le décalage entre le paramètre de maille de la phase β du Ti CP et celui des trois nuances d'alliages est différent comme le montre le tableau 27:

| Alliages : Recristallisés-trempés | TIMETAL LCB | TIMETAL 21S | TIMETAL 555 |
|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Différence | 0.0720 \AA | 0.0638 \AA | 0.0748 \AA |

Tableau 27. Différences entre les paramètres de maille du Ti CP et les paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état recristallisé-trempé.

Cette différence est due aux éléments d'addition qui, par substitution dans la solution solide et selon la composition, peuvent conduire à des variations significatives.

4.1.2 Etat trempé et revenu

La même analyse a été faite à l'état trempé-revenu. Les diffractogrammes DRX obtenus pour chaque nuance sont présentés sur la figure 51.

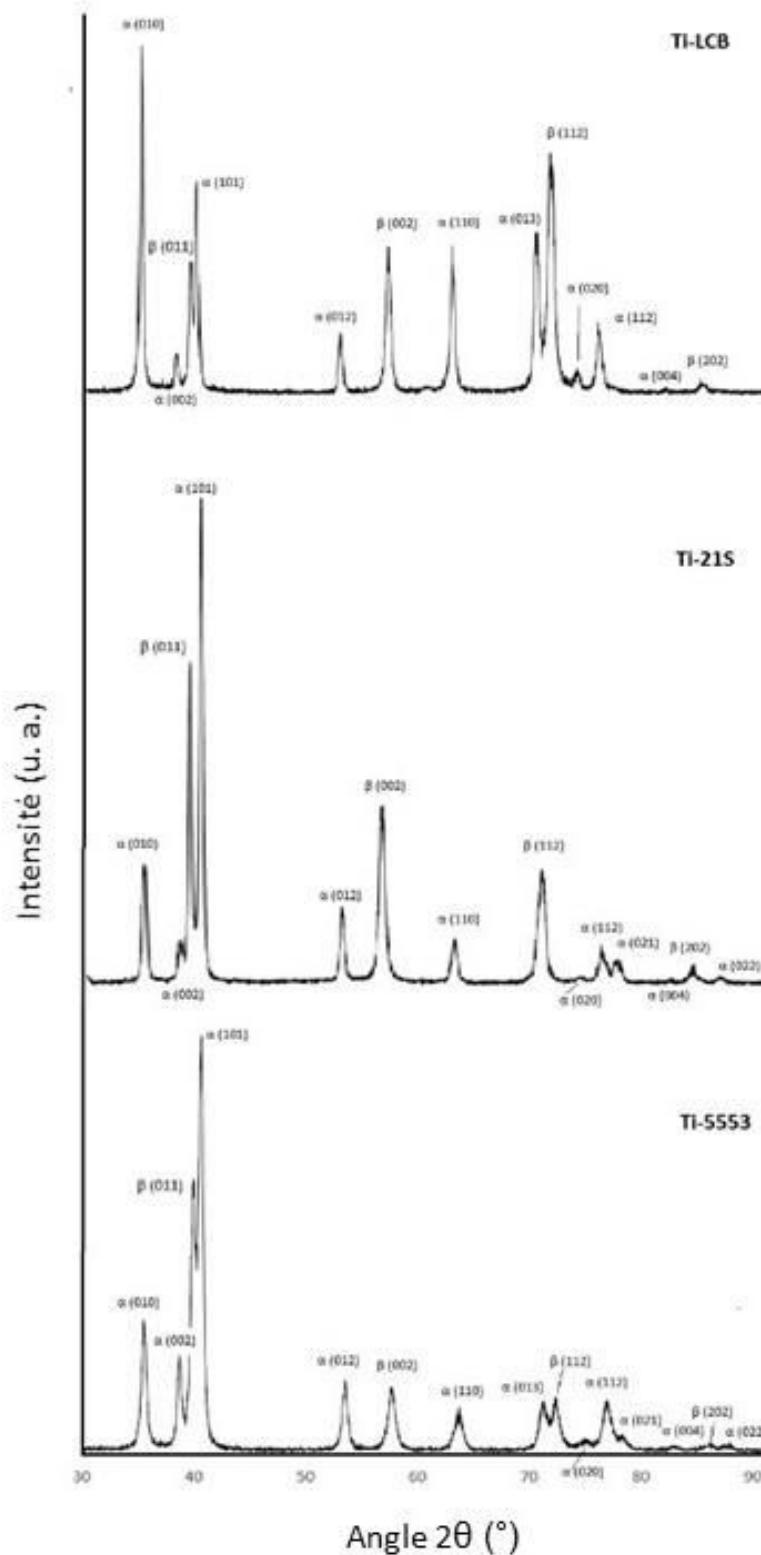


Figure 51. Diffractogrammes DRX des alliages de titane β -métastables étudiés à l'état trempé et revenu.

Les alliages de titane β -métastables ainsi traités sont biphasés et constitués des phases α et β . Un léger pic de diffraction apparaît aux environs de 60° pour l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu. Celui-ci peut-être soit un résidu de phase ω soit un pic de diffraction

parasite. Cependant, compte-tenu des conditions de traitement thermomécaniques, il semble peu probable que ce soit de la phase ω (car les températures sont trop élevées).

Les paramètres de maille de chaque phase et pour chaque alliage, à l'état trempé et revenu, calculés sous CellRef sont reportés sur le tableau 28.

| Alliages : trempe et revenu | TIMETAL LCB | TIMETAL 21S | TIMETAL 555 |
|--|--|--|--|
| Phase β | $a = 3.2062 \text{ \AA}$ | $a = 3.2348 \text{ \AA}$ | $a = 3.1952 \text{ \AA}$ |
| Phase α | $a = 2.9391 \text{ \AA}$ $c = 4.6768 \text{ \AA}$ | $a = 2.9381 \text{ \AA}$ $c = 4.6583 \text{ \AA}$ | $a = 2.9215 \text{ \AA}$ $c = 4.6550 \text{ \AA}$ |

Tableau 28. Paramètres de maille affinés des alliages de titane à l'état trempé et revenu.

Les paramètres de mailles de la phase β des trois nuances d'alliage de titane restent proches après le revenu. Il en est de même pour les paramètres de maille de la phase α .

Cependant, les paramètres de maille de la phase β sont sensiblement inférieurs à ceux obtenus sur les états recristallisés-trempés (voir tableau 26). En fait, lors de la formation de la phase α induite par le revenu, la phase β va s'enrichir en éléments β -gènes et s'appauvrir en éléments α -gènes. C'est ce phénomène de partition chimique qui est à l'origine de la modification du paramètre de maille de la phase β .

4.1.3 Traitement thermique supplémentaire du TIMETAL 555

Dans cette partie, les deux traitements thermomécaniques effectués sur l'alliage TIMETAL 555 (contenant une trempe et sans trempe) sont comparés. Les diffractogrammes DRX obtenus sont représentés sur la figure 52.

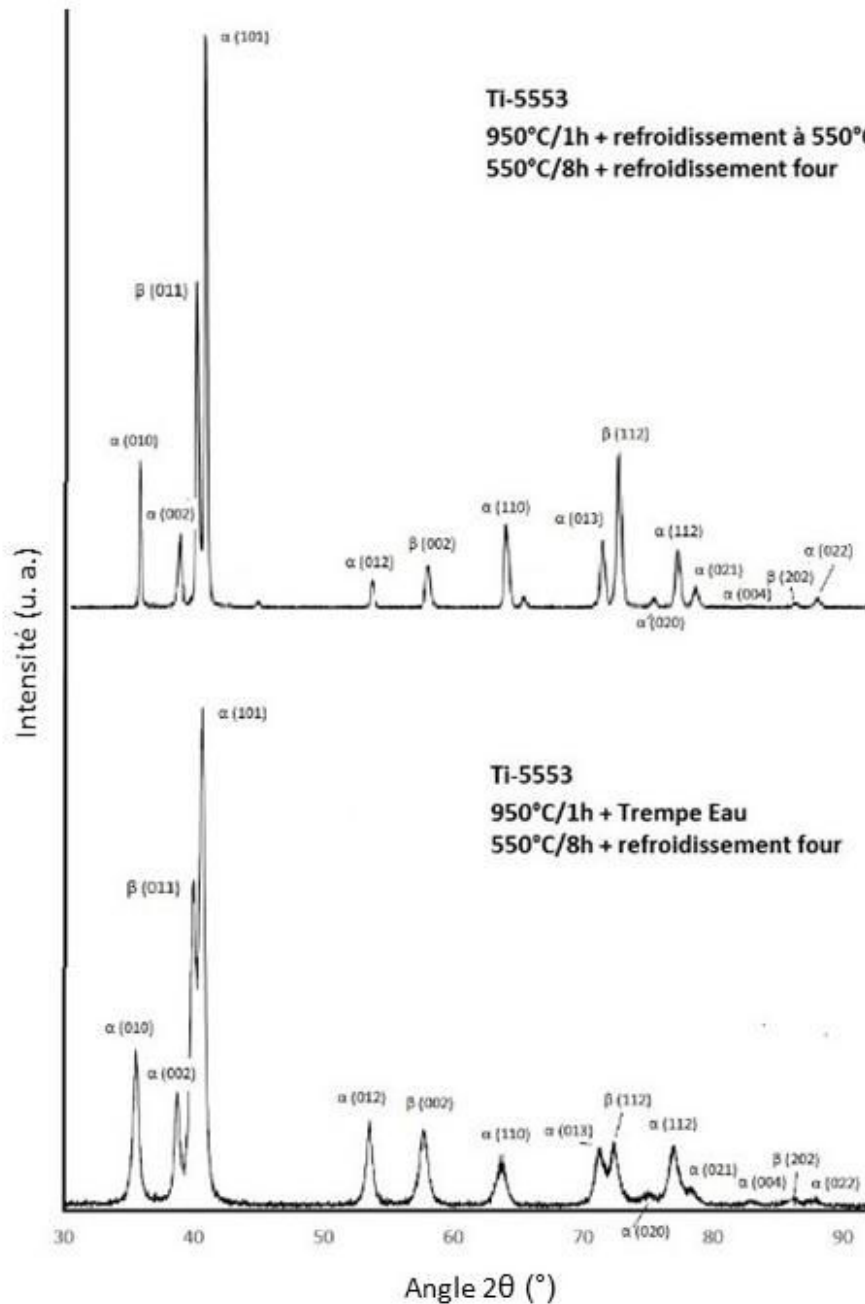


Figure 52. Diffractogrammes de l'alliage de titane β -métastable TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu et à l'état de revenu sans trempe.

Comme on peut l'observer sur la figure 52, les deux traitements conduisent à une microstructure biphasée $\alpha+\beta$.

Sur le diffractogramme du TIMETAL 555 non trempé, il y a apparition de deux pics de diffraction (aux environs de 43° et 66°). Ces pics ne peuvent être indexés car trop peu nombreux. Il est possible de supposer que cela soit de la phase ω . Toutefois, les pics de diffraction de cette phase ne correspondent pas aux deux pics de diffraction observés sur ce diffractogramme. De plus, la phase ω est fragilisante, or l'alliage non trempé possède de meilleures propriétés mécaniques que l'alliage à l'état trempé et revenu (voir la partie sur la

caractérisation mécanique sur ces alliages dans ce chapitre III). Il semblerait qu'il s'agisse de pics parasites comme précédemment obtenus pour l'alliage Ti-LCB à l'état trempé et revenu.

On remarque également un élargissement des raies de diffraction dans le cas où l'alliage a été trempé, comparé à l'alliage traité non trempé. Un élargissement des raies de diffraction montre que les cristallites en question sont de plus petites tailles que lorsque les raies de diffraction sont plus fines. Ainsi, la phase α à l'état trempé et revenu serait plus petite que celle à l'état non trempé. Ceci sera observable sur les images obtenues en microscopie électronique de transmission.

Un affinement des paramètres de maille avec le logiciel CellRef a été effectué également sur l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe. Les nouveaux paramètres de maille après affinement sont reportés dans le tableau 29.

| TIMETAL 555 | Avec trempe | Sans trempe |
|----------------------------------|--|--|
| Phase β | $a = 3.1952 \text{ \AA}$ | $a = 3.1959 \text{ \AA}$ |
| Phase α | $a = 2.9215 \text{ \AA}$ $c = 4.6550 \text{ \AA}$ | $a = 2.9192 \text{ \AA}$ $c = 4.6689 \text{ \AA}$ |

Tableau 29. Paramètres de maille affinés de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu et à l'état de revenu sans trempe.

Les paramètres de maille de la phase α sont très proches qu'il y ait eu trempe ou non. Ceux de la phase β sont quasi-identiques. Ainsi, l'alliage TIMETAL 555 possède des paramètres de maille similaires dans les deux cas.

La différence réside sur la taille des cristallites qui semble plus petite pour l'alliage à l'état trempé et revenu. Ce point sera abordé lors de l'observation des microstructures réalisées au microscope électronique en transmission (MET). Les microstructures ont d'abord été observées au microscope électronique à balayage (MEB).

4.2 Microstructures observées au MEB

La microstructure des alliages de titane traités thermo-mécaniquement a été révélée à l'issue du traitement thermomécanique complet (état trempé et revenu + traitement thermique supplémentaire du TIMETAL 555). Les échantillons ont d'abord été attaqués chimiquement avec le réactif d'attaque : 2.5% HF + 2.5% HNO₃ + 95% H₂O, puis observés au microscope électronique à balayage (JEOL JSM 7100F) à divers grossissements. Une première image montre les grains β . Les autres images sont surtout focalisées sur des joints de grains.

4.2.1 TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu

La microstructure globale de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu est typiquement celle que l'on observe sur la micrographie MEB de la figure 53.

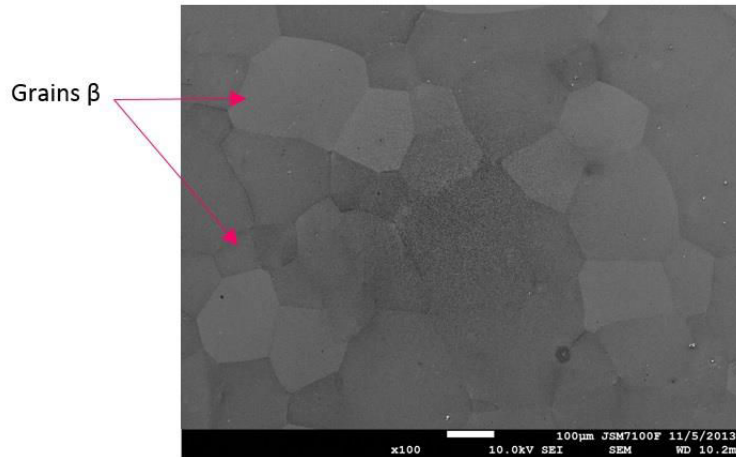


Figure 53. Observation au MEB de la microstructure de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu.

Macroscopiquement, l'alliage TIMETAL LCB semble posséder une microstructure équiaxe constituée de grains β de tailles différentes, pouvant dépasser 200 μm . Cette microstructure correspond à celle issue de la trempe à partir du domaine β haute température.

Cependant, la microstructure est en fait biphasée $\alpha+\beta$ comme le montre les micrographies MEB de la figure 54 obtenues à plus fort grossissement.

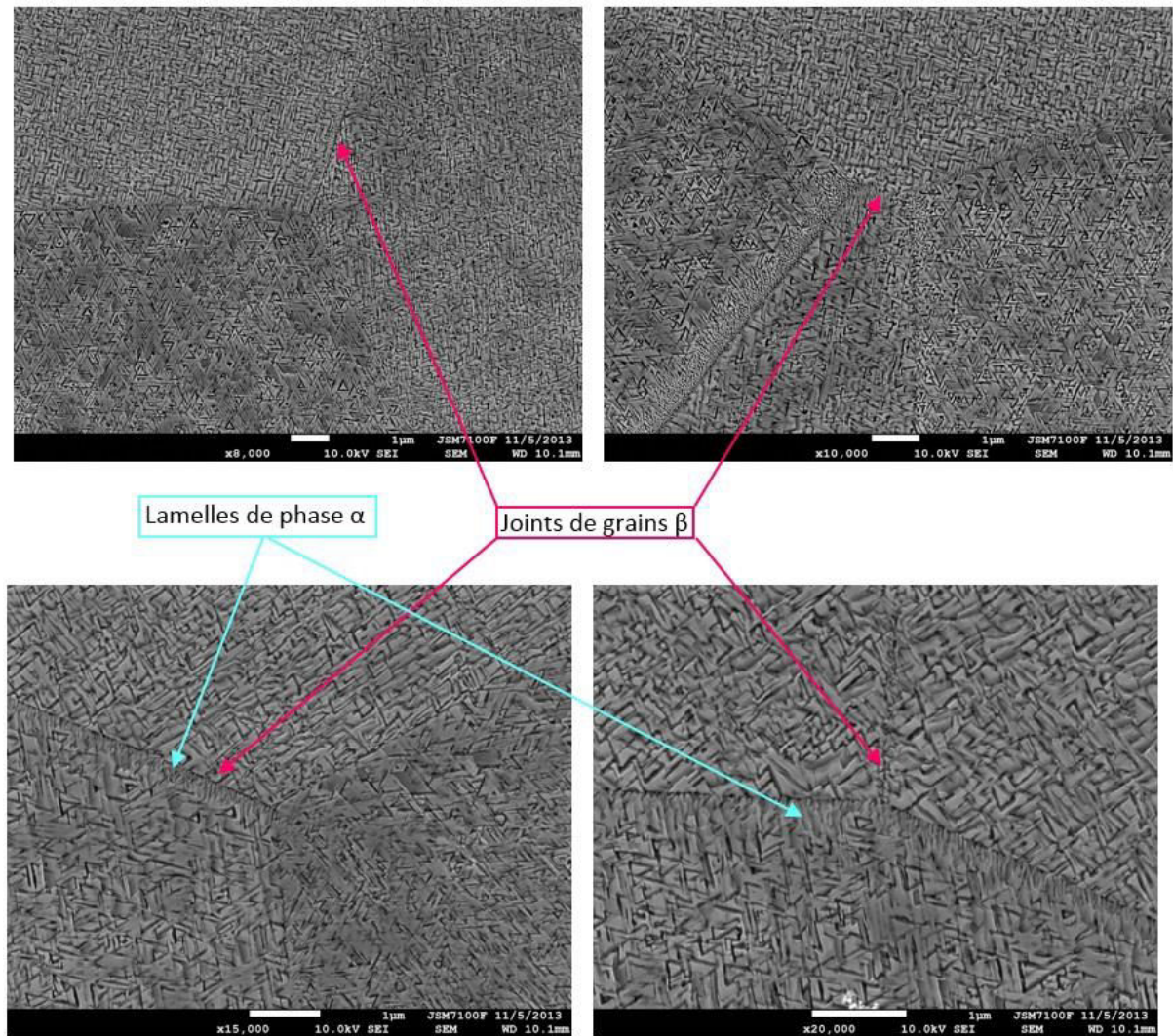


Figure 54. Observation au MEB de la microstructure aux points triples et joints de grains de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu.

Cette microstructure est une microstructure de type β -transformée de morphologie lamellaire/aciculaire rencontrée dans les alliages de titane. Cette microstructure peut être décrite comme suit :

Au cours du revenu à 550°C, des lamelles de phase α se sont d'abord formées par un mécanisme de germination hétérogène au niveau des joints de grains (phase α_{GB}). Il s'agit du fin liseré observé aux joints de grains sur la figure 54. Puis, une microstructure fine de type Widmanstätten (phase α_{WGB}) précipite à partir de α_{GB} . Enfin une phase α intragranulaire, également de type Widmanstätten, aciculaire et à structure triangulaire se forme au cœur des grains β (phase α_{WI}) [Ivasishin, 2005 ; Prima, 2006].

4.2.2 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu

Pour cet alliage, la microstructure obtenue est biphasée $\alpha+\beta$, de type β -transformée comme dans le cas de l'alliage LCB précédent. Les micrographies MEB typiques observées sur cet alliage sont présentées sur les figures 55 et 56.

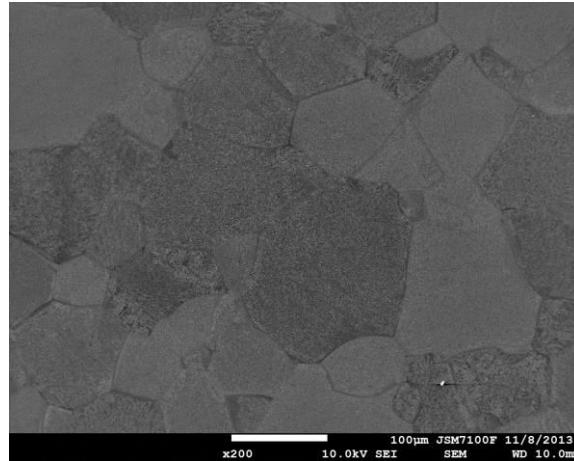


Figure 55. Observation macroscopique au MEB de la microstructure équiaxe de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu.

De même que pour l'alliage TIMETAL LCB, la taille des grains β constituant la matrice de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu est variable. Cependant, ils semblent un peu plus petits que ceux de l'alliage TIMETAL LCB puisque leur taille ne dépasse pas 150µm.

Les valeurs de températures de transus β des alliages TIMETAL LCB et TIMETAL 21S sont respectivement de 810°C et 807°C. Ainsi, la différence de taille de grains observés entre ces deux alliages à l'état trempé et revenu ne s'explique pas par la différence de température qu'il pourrait y avoir entre la température du traitement de recristallisation + trempe eau (950°C) et celle du transus β . La différence de taille de grains semble être plutôt due à la composition chimique du matériau.

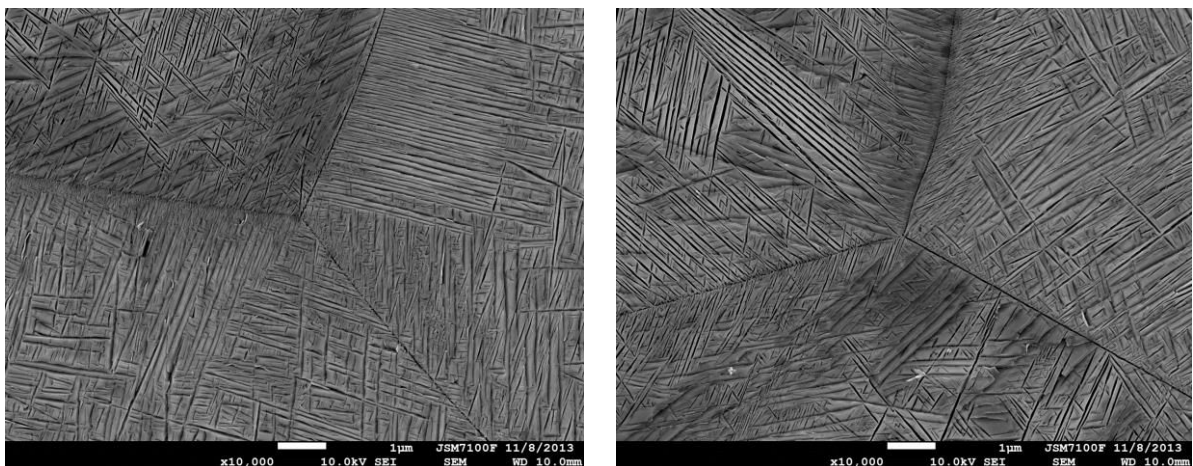


Figure 56. Observation au MEB de la microstructure aux points triples de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu.

Là encore, la microstructure α (α_{GB} , α_{WGB} et α_{WI}) qui s'est formée lors du revenu est fine et lamellaire et présente une morphologie triangulaire comme pour l'alliage Ti-LCB. La microstructure est également de type Widmanstätten. On constate cependant que le liseré de phase α qui s'est formée aux joints de grains (α_{GB}) est très fin par comparaison avec celui formé dans le cas de l'alliage Ti-LCB. Ceci pourrait conduire à de meilleures propriétés mécaniques pour l'alliage TIMETAL 21S, notamment en ductilité.

Ceci sera étudié lors des essais mécaniques réalisés en traction.

4.2.3 TIMETAL 555

4.2.3.1 Etat trempé et revenu

Pour l'alliage TIMETAL 555, la microstructure obtenue est biphasée $\alpha+\beta$, de type β -transformée comme dans le cas des alliages Ti-LCB et Ti-21S. Les micrographies MEB typiques observées sur cet alliage sont présentées sur les figures 57 et 58.

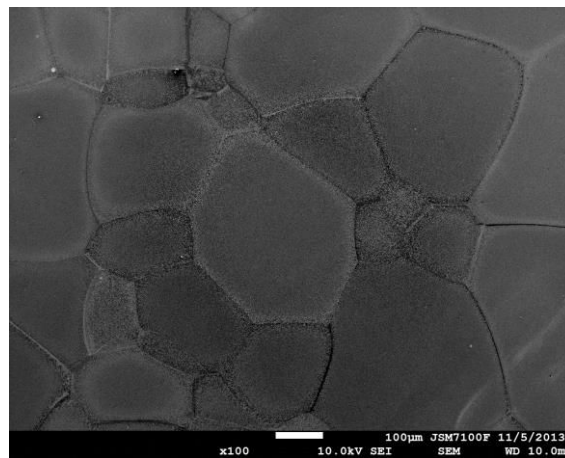


Figure 57. Observation macroscopique de la microstructure équiaxe au MEB du TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu.

A l'état trempé et revenu, l'alliage Ti-5553 a des grains de taille hétérogène également. La taille de grains est, cette fois, un peu plus élevée que celles des autres alliages traités de la même façon. Elle peut avoisiner les 300µm.

La température du transus β du TIMETAL 555 est d'environ 845°C. La différence de température entre la température de recristallisation (950°C) et celle du transus β est moindre comparée à la différence de températures qui concerne les alliages TIMETAL LCB et TIMETAL 21S.

Normalement, le fait que la différence de température soit inférieure devrait susciter un affinement de la taille des grains β . Comme ce n'est pas le cas ici et que les traitements thermiques sont faits de la même façon, on peut conclure que c'est plutôt la composition chimique des alliages qui a le plus d'influence sur la taille des grains.

La microstructure de la phase α aux joints de grains β et plus à cœur est visible sur les images de la figure 58 obtenues à plus fort grossissement.

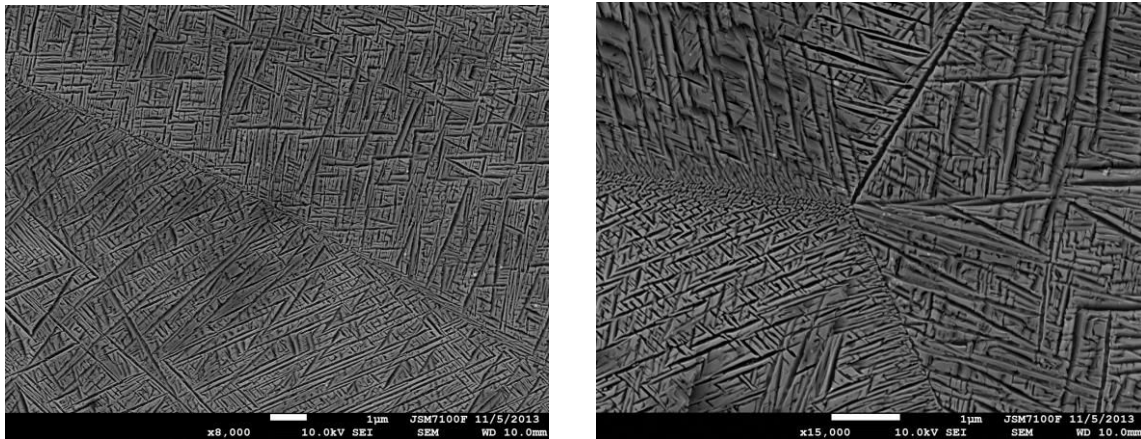


Figure 58. Observation au MEB de la microstructure aux joints de grains de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu.

La phase α est fine et aciculaire comme pour les alliages précédents. La microstructure est également de type Widmanstätten.

La microstructure de l'alliage Ti-5553 à l'état trempé et revenu est proche de celle de l'alliage Ti-LCB. En effet, le liseré de phase α est clairement visible au niveau des joints de grains, ce qui n'était pas le cas du TIMETAL 21S.

Nous verrons dans la partie caractérisation mécanique l'influence de la présence de ce liseré de phase α_{GB} aux joints de grains sur les propriétés mécaniques des différents alliages.

4.2.3.2 Traitement thermomécanique supplémentaire

Pour l'alliage Ti-5553 traité sans trempe (950°C/1h + refroidissement à 550°C + 550°C/8h + refroidissement four), la microstructure est présentée sur la figure 59.

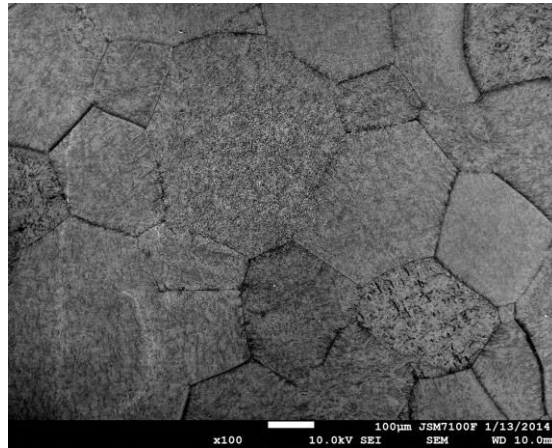


Figure 59. Observation de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

On constate que, dans la microstructure équiaxe obtenue, la taille des grains β constituant la matrice est à peu près semblable à celle obtenue sur pour l'alliage Ti-5553 à l'état trempé et revenu.

La microstructure observée à plus fort grossissement est présentée sur les micrographies MEB de la figure 60.

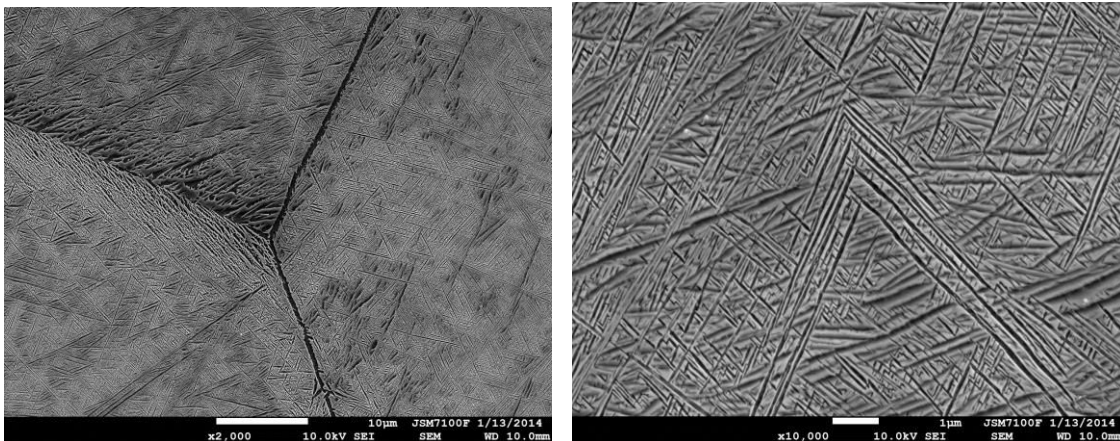


Figure 60. Observation au MEB de la microstructure $\alpha+\beta$ de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

Là encore, la morphologie de la phase α est aciculaire et fine. La microstructure est de type Widmanstätten. La phase α paraît plus grossière sur cet alliage ainsi traité qu'à l'état trempé et revenu. Ceci pourra être confirmé lors des observations de la microstructure au microscope électronique de transmission (ci-après). Nous pourrons alors ensuite aborder l'influence de cette microstructure sur les propriétés mécaniques de l'alliage dans les deux traitements appliqués.

4.2.4 Conclusion sur les microstructures

Après les traitements thermomécaniques effectués, les trois nuances de titane ont une microstructure constituée de phase α aciculaire fine de type Widmanstätten. Les grains de phase β sont en revanche relativement grossiers pouvant aller pour certains jusqu'à $300\mu\text{m}$. Ceci s'explique par la température élevée du traitement de recristallisation. Plus la température est élevée par rapport à la valeur du transus β , plus les grains sont grossiers même s'il y a eu un laminage effectué auparavant, lequel permettait un affinement de la microstructure. Il en a été déduit également que la taille des grains β dépendait de la composition chimique de l'alliage. La microstructure dépend également de la répartition des éléments d'alliages [Nag, 2009].

Une observation approfondie de la microstructure a été effectuée au microscope électronique de transmission pour l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu, l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu ainsi que pour l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

4.3 Microstructures observées au MET

Des images de la microstructure ont été faites en champ clair dans un premier temps, puis des clichés de diffraction ont été obtenus pour chacune des phases α et β en présence.

4.3.1 TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu

Les images MET de la microstructure obtenues pour l'alliage TIMETAL 21S ont été obtenues en champ clair et sont présentées sur la figure 61.

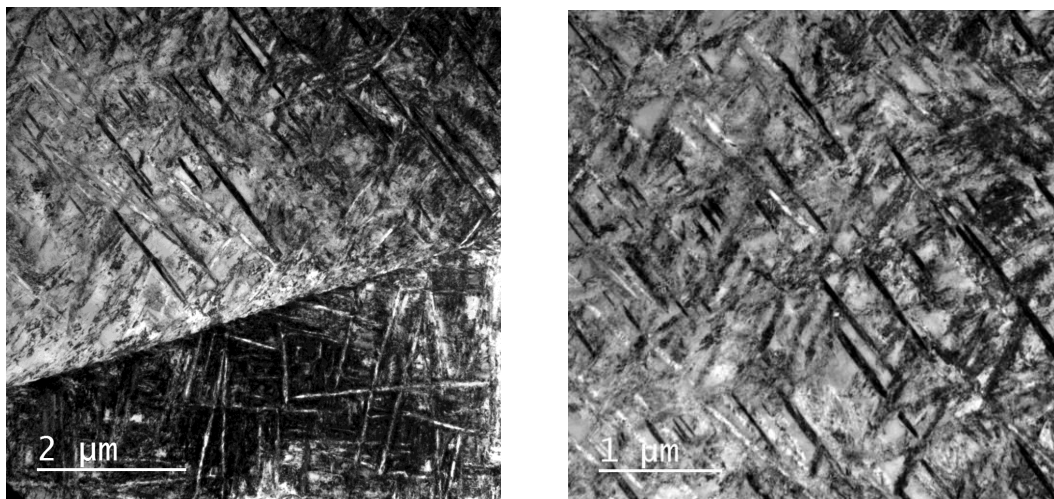


Figure 61. Observation au MET de la microstructure du TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu.

L'échelle de l'ordre du micromètre indique la finesse effective de la microstructure de cet alliage ainsi traité. En effet, les aiguilles de phase α sont d'épaisseurs nanométriques.

Les clichés de diffraction électronique correspondants à la phase α (à gauche) et à la phase β (à droite) sont présentés en figure 62.

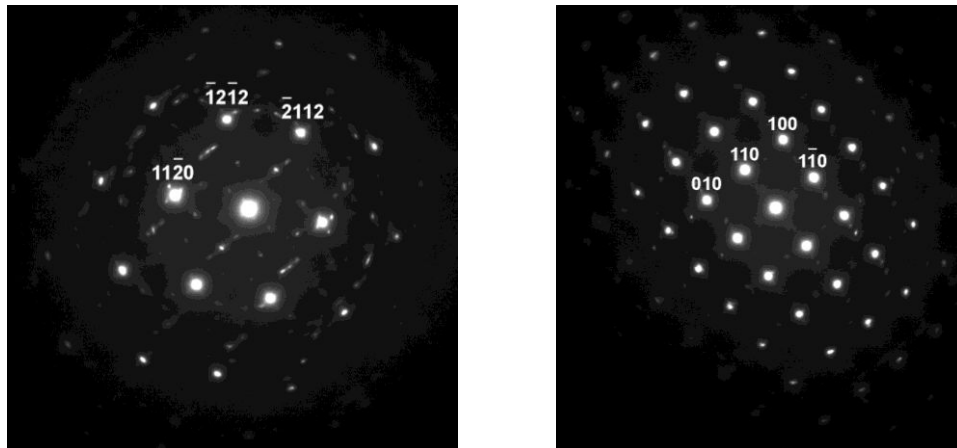


Figure 62. Clichés de diffraction au MET de l'alliage TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu pour les phases α (gauche) et β (droite).

Les clichés de diffraction obtenus s'indexent parfaitement avec les phases α et β confirmant ainsi l'analyse qui avait été faite par diffraction des rayons X. Aucune phase métastable (ω par exemple) n'a été détectée.

Sur ces clichés, l'axe de zone de la phase α est $[2\ -2\ 0\ 3]\alpha$. Celui de la phase β est $[001]\beta$. Ces deux axes sont proches ce qui fait que les spots de diffraction $(010)\beta$ et $(1\ 1\ -2\ 0)\alpha$ sont confondus.

Une remarque importante est la quasi-absence de phase α_{GB} aux joints de grains sur cet alliage, ce qui vient conforter les observations qui avaient été réalisées au MEB.

4.3.2 TIMETAL 555

S. Nag et al. ont étudié le lien entre la naissance et croissance des précipités de phase α et la phase ω dans l'alliage Ti-5553, selon différents traitements thermiques. Leurs études découlent sur le fait que les précipités α naissent et croissent par le biais d'un processus à la fois displacif et diffusionnel (avec une répartition des éléments d'alliage diffusionnelle) [Nag, 2009].

4.3.2.1 Etat trempé et revenu

A l'état trempé et revenu, l'image de la microstructure visible sur la figure 63 a été faite en champ clair.

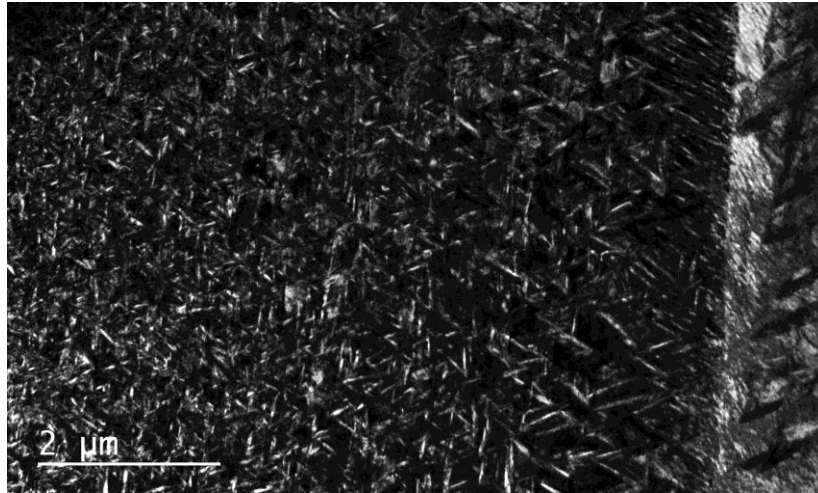


Figure 63. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 trempé-revenu.

On observe la présence de très petits précipités de phase α , plus courts et plus fins encore que ceux obtenus avec l'alliage Ti-21S. La finesse des précipités de phase α pourrait rendre le matériau fragile. Ce point sera développé dans la partie caractérisation mécanique.

La figure 64 montre des clichés de diffraction correspondants aux phases β (à gauche) et α (à droite) dans l'alliage TIMETAL 555 trempé-revenu.

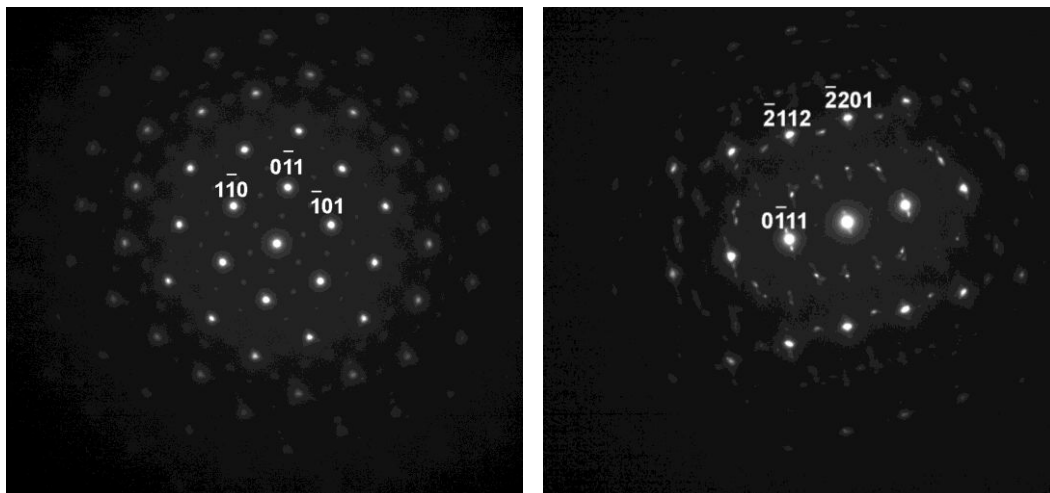


Figure 64. Clichés de diffraction au MET de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé-revenu pour les phases β (gauche) et α (droite).

Le cliché de diffraction correspondant de la phase β (à gauche) a été réalisé selon l'axe de zone $[111]\beta$. Les spots de faible intensité correspondent à de la double diffraction.

Le cliché de diffraction de la phase α (à droite) a été fait selon l'axe de zone $[4\ 1\ -5\ 6]\alpha$. Le spot $(0\ -1\ 1\ 1)\alpha$ est confondu avec le spot $(1\ 0\ -1)\beta$ du cliché précédent. Plusieurs petits spots satellites sont dus à des orientations différentes des précipités α .

4.3.2.2 Autre traitement thermomécanique

Après le traitement réalisé sans trempe intermédiaire ($950^\circ\text{C}/1\text{h}$ + refroidissement à 550°C + $550^\circ\text{C}/8\text{h}$ + refroidissement four), la microstructure obtenue a été également observée au MET. Les figures 65 et 66 montrent des micrographies obtenues en champs clair de la microstructure proche d'un joint de grain. Sur l'image de la figure 65, la phase α est visible en clair et la phase β en noir. On constate que les aiguilles de phase α sont de plus en plus fines quand on s'éloigne des joints de grains.

La microstructure a la même morphologie que celle obtenue à l'état trempé-revenu. Cependant, le liseré de phase α_{GB} est bien plus large au niveau des joints de grains dans le cas présent. Sur la figure 66, le joint de grain a été repassé avec un trait en pointillés afin d'améliorer la visibilité. On voit clairement que les joints de grains sont tapissés de petits grains de phase α (grains noirs sur le joint de grain repassé en pointillés).



Figure 65. Observation au MET de la microstructure du TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

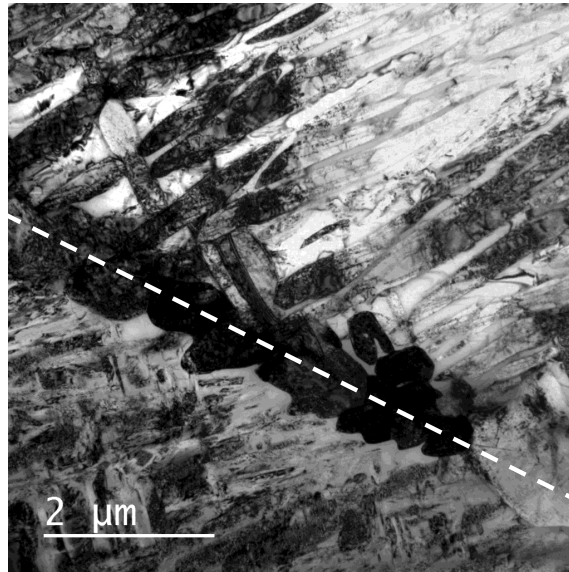


Figure 66. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

La microstructure à cœur observée au MET est présentée sur la figure 67. Cette microstructure est très similaire à celle obtenue pour l'alliage Ti-21S. Elle est de type Widmanstätten biphasée $\alpha+\beta$.

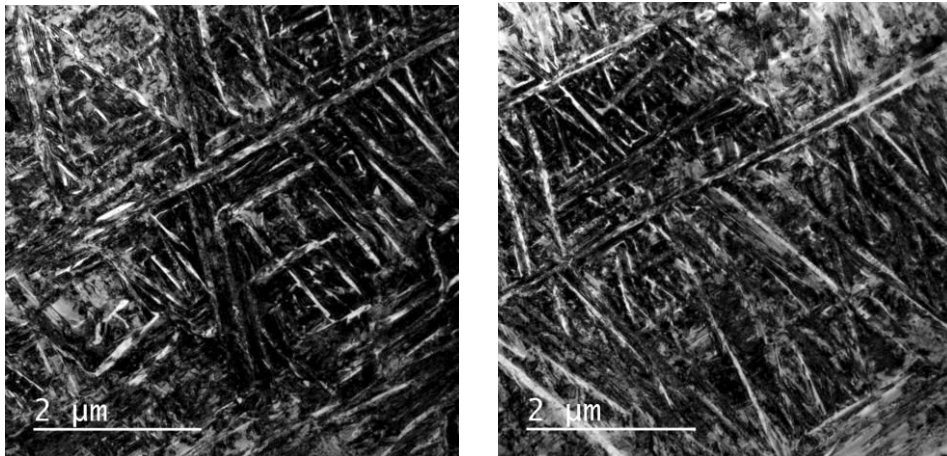


Figure 67. Observation au MET de la microstructure de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

Les clichés de diffraction de la microstructure à cœur sont similaires à ceux obtenus précédemment. C'est pourquoi ils ne sont pas remis ici.

5 Caractérisations mécaniques

5.1 Microduretés Vickers

Les essais de microduretés Vickers ont tous été réalisés de la même façon. La force appliquée est de 0.3kg. Vingt mesures minimum ont été effectuées sur chaque échantillon (10 en sens long et 10 en sens large). Les résultats qui sont présentés ici sont les moyennes obtenues à partir des 20 mesures effectuées par alliage et par traitement thermomécanique effectué. Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau 30.

| Etat | Recristallisé-trempé | Trempe et revenu | Revenu sans trempe |
|--------------------|--|---|---|
| TIMETAL LCB | 332 HV0.3kg ($\sigma=7$) | 449 HV0.3kg ($\sigma=11,1$) | - |
| TIMETAL 21S | 273 HV0.3kg ($\sigma=9,3$) | 386 HV0.3kg ($\sigma=9,8$) | - |
| TIMETAL 555 | 283 HV0.3kg ($\sigma=6,2$) | 468 HV0.3kg ($\sigma=16,7$) | 442 HV0.3kg ($\sigma=13,2$) |

Tableau 30. Microduretés Vickers HV0.3kg des alliages de titane dans les divers états de traitements thermomécaniques.

Le revenu augmente considérablement la microdureté Vickers de surface des alliages de titane comparé aux valeurs de microduretés obtenues à l'état recristallisé-trempé. Ceci s'explique par la microstructure biphasée $\alpha+\beta$ obtenue après le revenu qui est beaucoup plus dure que la microstructure constituée uniquement de phase β . Ceci est d'autant plus vrai lorsque la morphologie des lamelles α qui se sont formées est très affinée. Les aiguilles α les plus fines ont été clairement observées au MEB et au MET pour les alliages Ti-LCB et Ti-5553. C'est donc ce qui explique les valeurs de microduretés Vickers plus élevées obtenues pour ces deux nuances après le traitement trempé et revenu.

L'alliage Ti-5553 non trempé présente une microdureté Vickers en surface similaire à celle de ce même alliage à l'état trempé-revenu. Ceci confirme ce qui avait été observé en microscopie à savoir que les microstructures β -transformée de type Widmanstätten sont très similaires pour les deux traitements appliqués sur cet alliage.

5.2 Essais de traction

Les essais de traction ont été réalisés avec une machine de traction uni-axiale INSTRON, équipée d'un extensomètre à contact. La vitesse de déplacement de la traverse est : $v_t = 0,0015 \text{ mm/min}$. Les résultats ont été exploités avec le logiciel Bluehill. Les essais ont été faits 5 fois par cas. Les résultats présentés ci-dessous montrent les résultats moyens parmi ceux obtenus. Ils sont représentés dans un premier de temps sous forme de courbes Contrainte-

Déformation vraies, puis, sous forme de tableaux indiquant les résultats en termes de propriétés mécaniques (résistance mécanique maximale : σ_m (MPa), résistance élastique à 0,2% : $\sigma_{e0.2\%}$ (MPa), allongement : A (%) et module d'élasticité : E (GPa)).

5.2.1 TIMETAL LCB

5.2.1.1 Recristallisé-trempé

La courbe vraie de l'alliage Ti-LCB à l'état recristallisé-trempé (avant le revenu donc) obtenue est présentée sur le figure 68.

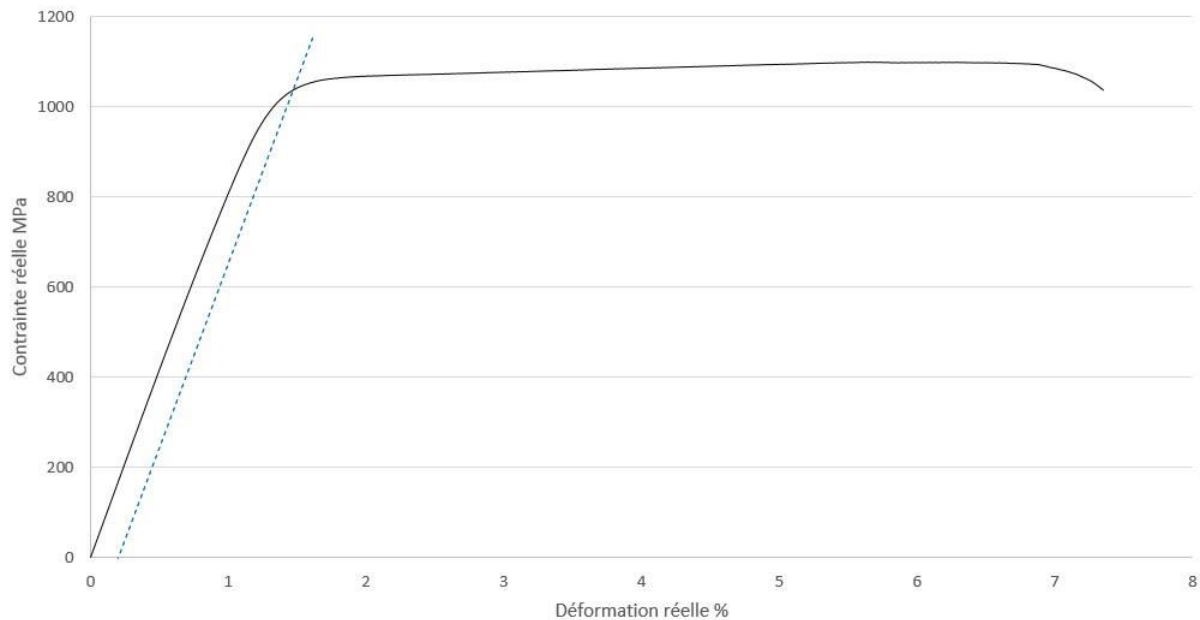


Figure 68. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL LCB à l'état recristallisé-trempé.

Les caractéristiques mécaniques de l'alliage TIMETAL LCB recristallisé-trempé que l'on peut obtenir à partir de cette courbe sont présentées dans le tableau 31.

| | |
|-------------------|-----------|
| σ_m | 1 099 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | 1 037 MPa |
| A | 7.4% |
| E | 82 GPa |

Tableau 31. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL LCB à l'état recristallisé-trempé.

La ductilité de cet alliage ainsi traité s'explique par la microstructure constituée uniquement de phase β qui est en général plus ductile que dans le cas des alliages biphasés $\alpha+\beta$.

A l'état recristallisé-trempé, l'alliage Ti-LCB ne peut pas être utilisé pour fabriquer une pièce du winch. Sa résistance mécanique n'est pas assez élevée puisqu'inférieure à la valeur visée par le cahier des charges à environ 1 300MPa.

Un revenu est donc nécessaire pour améliorer les propriétés mécaniques de cet alliage.

5.2.1.2 Trempe et revenu

La courbe vraie de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé et revenu tel que nous l'avons défini est présentée sur la figure 69.

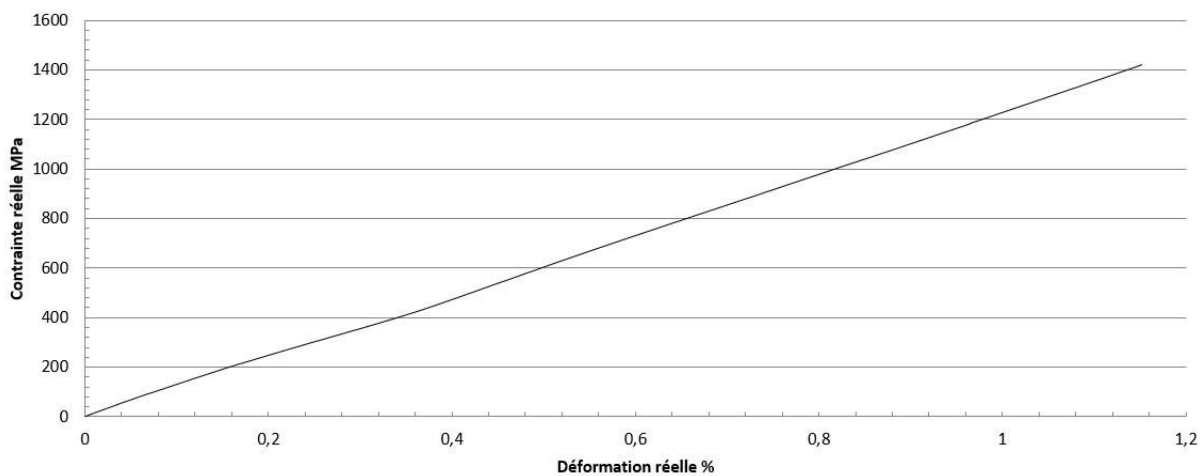


Figure 69. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL LCB à l'état trempé-revenu.

Après revenu, il n'y a pas présence de domaine plastique. Dans l'exemple présenté ici, la rupture s'effectue de manière fragile à environ 1 420MPa. Le module d'élasticité est d'environ 123GPa.

Néanmoins, tous les essais effectués ont conduit à la rupture du matériau dans le domaine élastique. Cet alliage ainsi traité est donc très fragile, sans domaine plastique, comme peut l'être une céramique type alumine ou zircone. Porté au-delà de 1 000MPa, le moindre choc sur cet alliage conduirait à sa rupture immédiate.

Ainsi, même si suite au traitement thermomécanique défini, la résistance mécanique a été nettement améliorée au-delà de 1 300MPa (grâce à la présence de fine phase α nanométrique aciculaire occasionnée par le revenu), cet alliage, trop fragile, ne peut pas être utilisé pour nos applications mécaniques.

Cependant, les propriétés mécaniques (en particulier sa ductilité) pour cet alliage est peut-être améliorable.

En effet, d'après les travaux menés par Ivasishin et al. [*Ivasishin*, 2005] sur un alliage de composition voisine au notre, un revenu à plus basse température (540°C et 520°C pendant 8h) semble permettre d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques. Les résultats obtenus par cette équipe sont présentés dans le tableau 32.

| Revenu | Vitesse de chauffe (K.s ⁻¹) | Re (MPa) | Rm (MPa) | A (%) |
|-----------------|---|----------|----------|-------|
| 793 K/8h | 0.25 | 1 600 | 1 640 | 9.4 |
| | 20 | 1 445 | 1 510 | 7.0 |
| 811K/8h | 0.25 | 1 470 | 1 510 | 9.9 |
| | 20 | 1 340 | 1 405 | 10.5 |

Tableau 32. Propriétés mécaniques de l'alliage LCB à l'état de trempé et revenu selon Ivasishin et al. [*Ivasishin*, 2005].

On constate qu'il est possible d'obtenir une résistance mécanique proche de 1 600MPa avec un allongement proche de 10%. Dans notre cas, nous aurions pu peut-être avoir des meilleurs résultats s'il y avait eu un contrôle de la vitesse de chauffe. La vitesse de chauffe estimée lors de la recristallisation est de 0.39°C/s et celle du revenu est estimée à 0.6°C/s. Nos vitesses de chauffe sont beaucoup plus rapides que celles utilisées dans l'article cité. Nous n'avons pas la possibilité de la contrôler ce qui a bien évidemment une influence sur les propriétés mécaniques des alliages.

5.2.2 TIMETAL 21S

5.2.2.1 Recristallisé-trempé

Un exemple de courbe contrainte-déformation vraie obtenue pour l'alliage Ti-21S à l'état recristallisé-trempé (β) est présenté sur la figure 70.

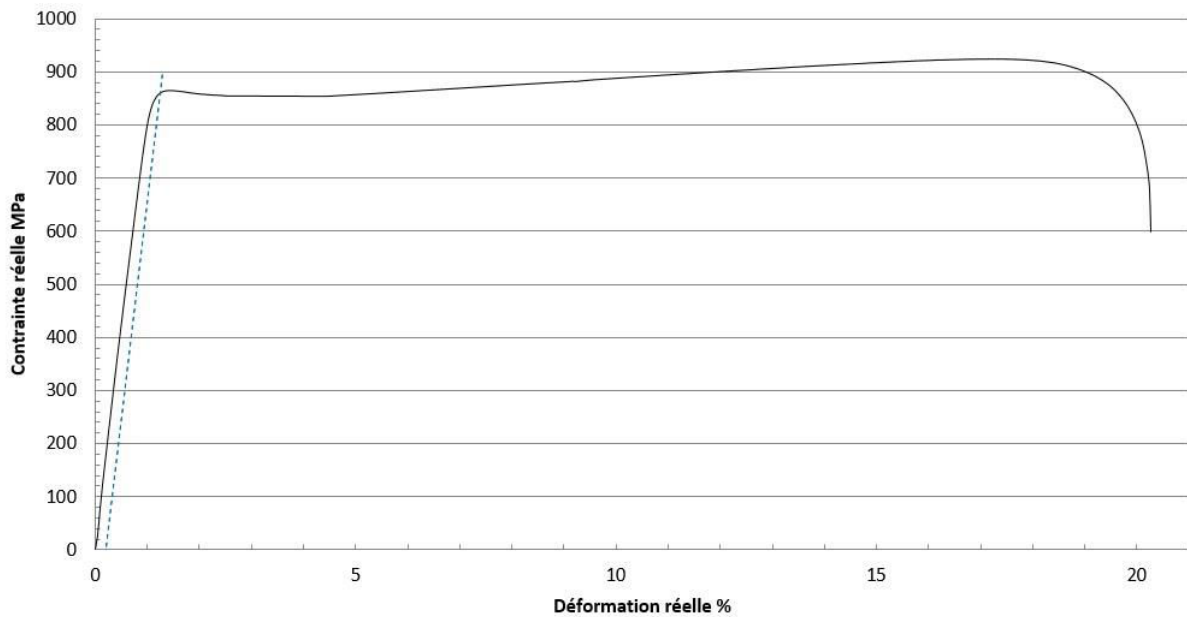


Figure 70. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 21S à l'état recristallisé-trempé.

A partir de cette courbe et à l'état recristallisé-trempé, l'alliage Ti-21S possède les caractéristiques mécaniques présentées dans le tableau 33.

| | |
|-------------------|---------|
| σ_m | 925 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | 860 MPa |
| A | 20.3% |
| E | 82 GPa |

Tableau 33. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 21S à l'état recristallisé-trempé.

Un léger abaissement de la courbe est visible à l'entrée du domaine plastique, il s'agit d'instabilité plastique.

Comparé à l'alliage Ti-LCB, sa résistance mécanique et son module d'élasticité sont plus faibles et son allongement est double. Ceci peut s'expliquer par la haute teneur en molybdène qui est présent dans la composition chimique de l'alliage Ti-21S. En effet, l'expérience du laboratoire de Chimie-Métallurgie de l'INSA de Rennes en matière d'élaboration d'alliages de types β -métastables montre que le molybdène confère très souvent de très bonnes propriétés de ductilité [Sun, 2010].

Cependant, l'état recristallisé-trempé de l'alliage Ti-21S ne répond pas au cahier des charges pour la fabrication de pièces puisque sa résistance mécanique obtenue est inférieure à 1 300MPa. Un revenu a donc également été envisagé sur cet alliage.

5.2.2.2 Trempe et revenu

A l'état trempé-revenu, une courbe de traction vraie obtenue pour l'alliage Ti-21S est présentée sur la figure 71.

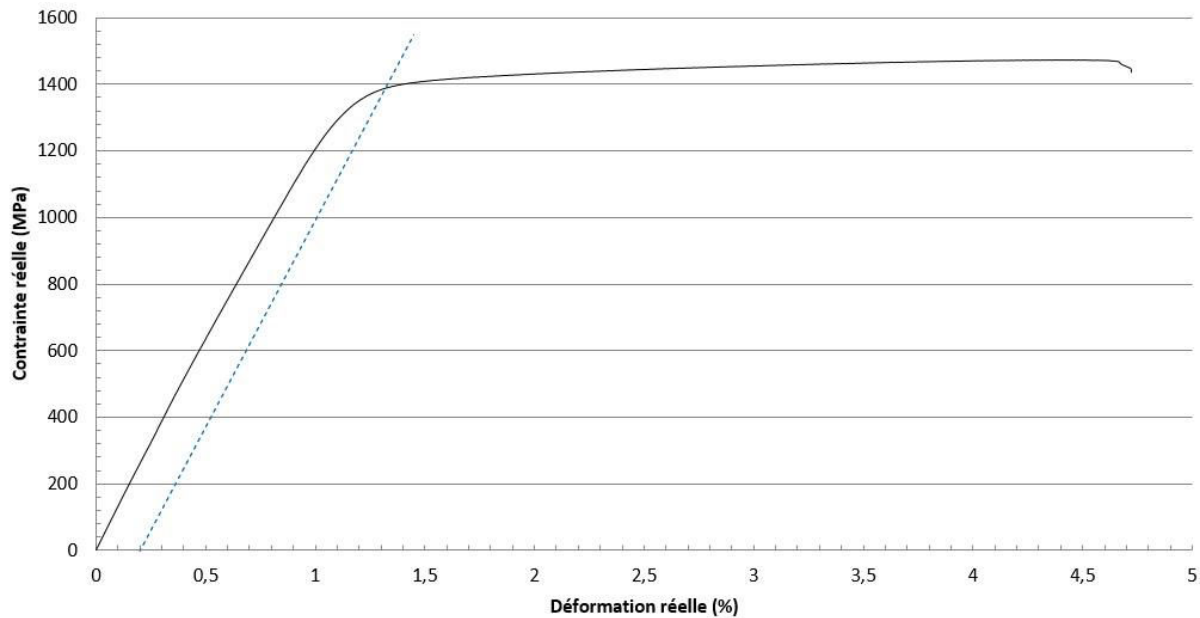


Figure 71. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 21S à l'état trempé-revenu.

Les caractéristiques mécaniques obtenues pour cet alliage (reportées dans le tableau 34) sont nettement plus élevées que celles obtenues à l'état recristallisé-trempé. Seul l'allongement chute fortement.

| | |
|-------------------|-----------|
| σ_m | 1 474 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | 1 387 MPa |
| A | 4.7 % |
| E | 124 GPa |

Tableau 34. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 21S à l'état trempé et revenu.

Cette augmentation de résistance mécanique et de module d'Young ainsi que la chute de la valeur en allongement s'expliquent par la présence de la fine phase α nanométrique aciculaire.

L'absence de lamelles de phase α aux joints de grains semble être très favorable à l'amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage de titane β -métastable. En effet, on constate souvent qu'une germination d'une nouvelle phase aux joints de grains fragilisent ceux-ci, ce qui conduit à une rupture intergranulaire néfaste et particulièrement si la nouvelle phase est très fine [Duval, 2013].

Comparé à l'alliage TIMETAL LCB, cet alliage est plus intéressant pour notre application winch innovant, puisqu'il répond au cahier des charges ($R_m > 1\,300\text{MPa}$). De plus,

bien qu'il soit modéré, la présence d'un allongement à rupture de quelques % fait que cet alliage ainsi traité est plus ductile que l'alliage Ti-LCB, ne présentant pas de rupture fragile. Ainsi, lors de son utilisation au sein du winch, on peut raisonnablement penser que la durée de vie d'une pièce en TIMETAL 21S résistera plus longtemps que cette même pièce en TIMETAL LCB.

5.2.3 TIMETAL 555

5.2.3.1 Recristallisé-trempé

Une des courbes de traction vraie de l'alliage TIMETAL 555 à l'état recristallisé-trempé (β) obtenue est présentée sur la figure 72.

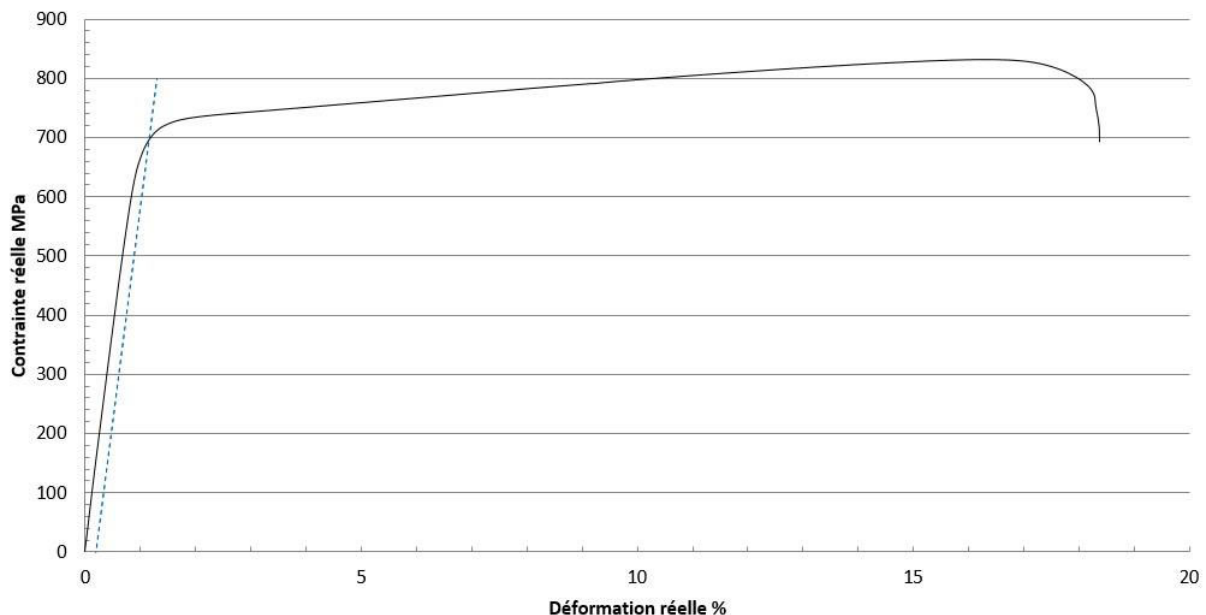


Figure 72. Courbe de contrainte-déformation vraie du TIMETAL 555 à l'état recristallisé-trempé.

Les caractéristiques mécaniques issues de cette courbe sont reportées dans le tableau 35.

| | |
|-------------------|---------|
| σ_m | 832 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | 692 MPa |
| A | 18.4 % |
| E | 73 GPa |

Tableau 35. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 555 à l'état recristallisé-trempé.

Similairement aux autres alliages recristallisés-trempés, l'allongement important est dû à l'unique présence de phase β (microstructure ductile). Comme pour les autres nuances, la

résistance mécanique est trop faible pour permettre au winch de résister à de fortes contraintes mécaniques. Ainsi un revenu est effectué.

5.2.3.2 Trempe et revenu

Les résultats obtenus sur cet alliage sont susceptibles d'être inférieurs à ceux que l'on aurait peut-être pu obtenir suite à un léger glissement de l'extensomètre lors des essais.

Un exemple de courbe de traction vraie obtenue pour l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu est présenté sur la figure 73.

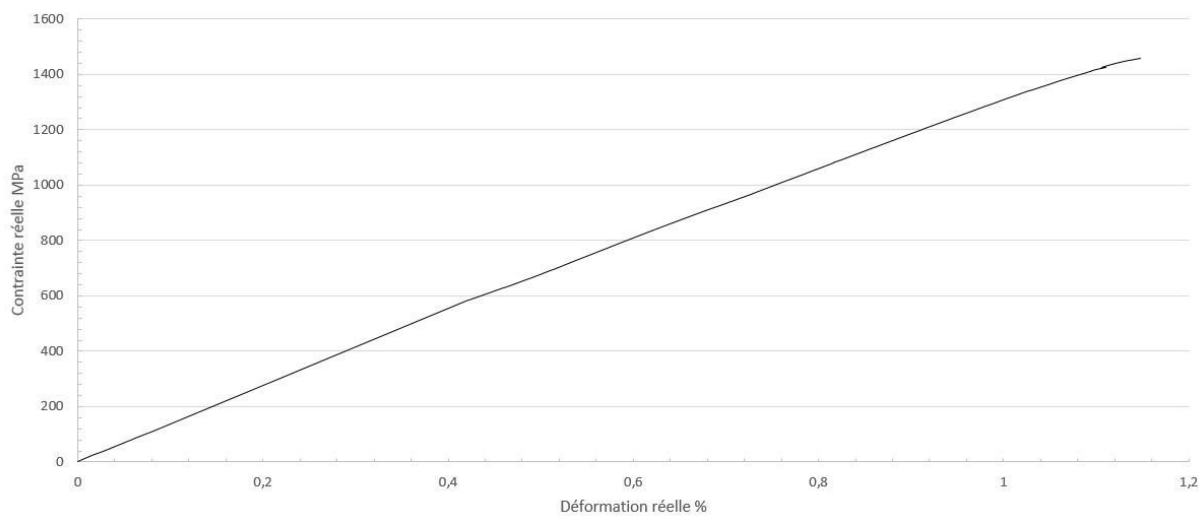


Figure 73. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL 555 à l'état trempé-revenu.

Les caractéristiques mécaniques qui en découlent ont été reportées dans le tableau 36.

| | |
|-------------------|----------|
| σ_m | 1458 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | - |
| A | 1.2 % |
| E | 131 GPa |

Tableau 36. Caractéristiques mécaniques du TIMETAL 555 à l'état trempé et revenu.

Des difficultés ont été rencontrées lors des essais tels que le glissement de l'extensomètre. La microdureté de ce matériau avec ledit traitement est en moyenne de 468 HV0.3kg : très haute dureté rendant probablement l'essai de traction difficile. Le matériau ainsi traité possède un très faible allongement, dû à la présence de fine phase α nanométrique aciculaire au niveau des joints de grains qui fragilisent ceux-ci. La présence de la phase α_{GB} a réduit considérablement l'allongement et la formation d'une fine distribution de précipités α_{WI} à cœur augmente de façon importante sa résistance mécanique et son module d'Young. La fragilité de ce matériau ainsi traité s'avère certaine suite à l'extrême finesse de la phase α observée au MET.

L'alliage TIMETAL 555 est un alliage de titane de composition chimique proche de l'alliage de titane VT22. Dans la littérature et avec un traitement thermique similaire, il a été observé que l'alliage VT22 possède une résistance mécanique de 1 755MPa et un allongement de 0,3%, ceci à une vitesse de chauffe de 0.25 K.s⁻¹ [Ivasishin, 2008]. Nous supposons que l'on aurait pu atteindre environ 1 700MPa en réalisant le traitement thermique dans les conditions de traitements réalisés sur l'alliage VT22.

Son utilisation au sein du winch innovant PONTOS est limitée mais possible selon les pièces. L'utilisation de l'alliage Ti-21S à l'état trempé-revenu reste néanmoins plus sécurisante.

5.2.3.3 Après traitement thermomécanique supplémentaire

A l'issue du traitement thermique (sans trempe), les caractéristiques mécaniques de traction de l'alliage Ti-5553 sont représentées par la courbe de traction de la figure 74 et dans le tableau 37.

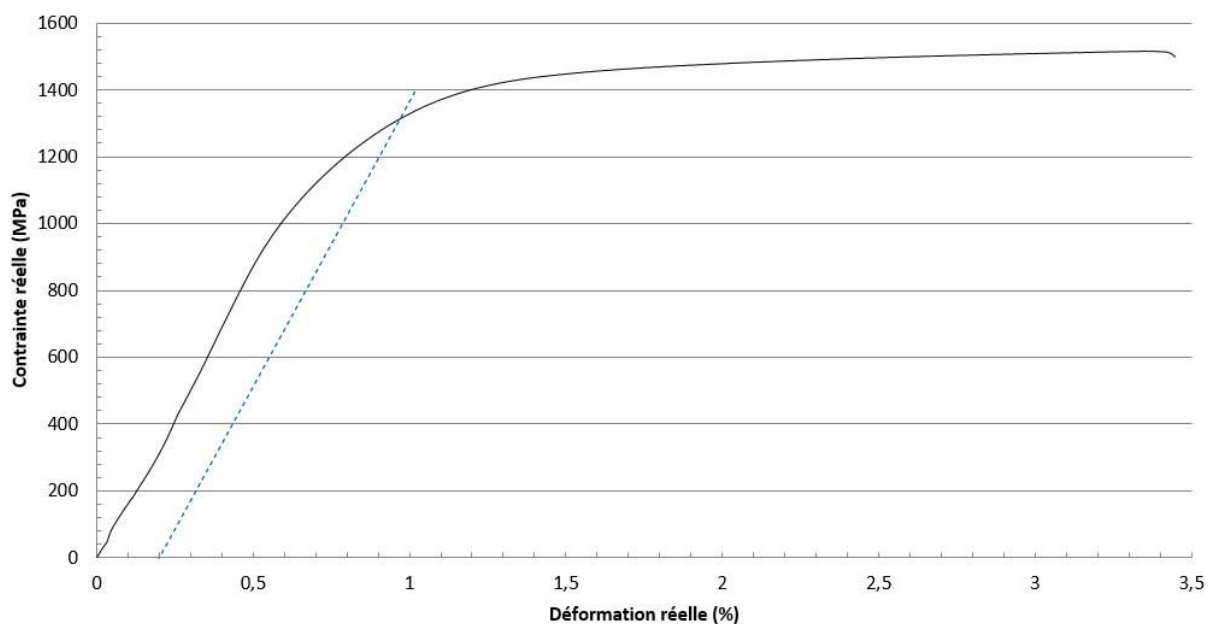


Figure 74. Courbe de contrainte-déformation vraie de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

| | |
|-------------------|-----------|
| σ_m | 1 514 MPa |
| $\sigma_{e0.2\%}$ | 1 311 MPa |
| A | 3.4 % |
| E | 179 GPa |

Tableau 37. Caractéristiques mécaniques de l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

Ces propriétés mécaniques sont plus intéressantes qu'à l'état trempé-revenu pour ce même alliage. Avec des propriétés aussi élevées, l'alliage Ti-5553 dans cet état constitue un

choix aussi juste que le choix de l'alliage Ti-21S à l'état trempé-revenu. Il peut donc être utilisé avec ce traitement thermomécanique pour fabriquer des pièces de structure du winch innovant.

La taille des lamelles de phase α_{GB} a donc une influence sur les caractéristiques mécaniques de l'alliage de titane Ti-5553. Plus les lamelles sont fines, plus les caractéristiques $Re_{0,2\%}$ et R_m sont élevées, il en découle également une baisse de la ductilité [*Duval*, 2013].

Synthèse et conclusion

Au préalable, les compositions chimiques des alliages de titane β -métastables Ti-LCB, Ti-21S et Ti-5553 ont été déterminées par le biais de la microanalyse X à l'état brut de réception. Au cours de ce chapitre, les conditions de traitements thermomécaniques effectuées sur les nuances d'alliages ont été décrites. Puis, les microstructures et les caractéristiques mécaniques qui en découlent ont été analysées.

A l'issue du revenu, les techniques d'observation en microscopie électronique à balayage et en transmission ont permis de révéler les microstructures des alliages de titane β -métastables étudiés. Ces microstructures sont de type Widmanstätten, elles sont constituées de phase α_{WGB} aux joints de grains et de phase α_{WI} plus fine au cœur des grains. La distribution spatiale de ces phases est homogène. Selon les nuances d'alliages de titane, les phases α_{WGB} et α_{WI} n'ont pas les mêmes tailles. L'alliage Ti-21S trempé-revenu ne possède pas de liseré de phase α_{WGB} aux joints de grains contrairement aux alliages Ti-LCB et Ti-5553.

Les essais mécaniques ont permis de donner les caractéristiques mécaniques des alliages de titane traités thermomécaniquement. L'influence de la microstructure sur les propriétés mécaniques en est ressortie. La présence de la phase α induit une augmentation des caractéristiques R_m et $Re_{0,2\%}$ et une baisse de la ductilité ($A\%$). La finesse des lamelles de phase α_{WGB} et α_{WI} et l'enchevêtrement de ces lamelles conduisent à de plus hautes caractéristiques mécaniques [Duval, 2013]. Une microstructure très fine telle que pour l'alliage Ti-5553 trempé-revenu conduit à une très faible ductilité. Tandis qu'une microstructure un peu plus élargie telle que celle de l'alliage Ti-5553 revenu sans trempe intermédiaire apporte un meilleur compromis entre les caractéristiques mécaniques R_m et $Re_{0,2\%}$, et la ductilité $A\%$. L'absence de phase α_{GB} aux joints de grains de l'alliage Ti-21S trempé-revenu implique des caractéristiques mécaniques plus élevées tout en conservant un peu de ductilité.

Contrairement à l'alliage Ti-LCB, les alliages Ti-21S et Ti-5553 sont très ductiles après trempe. L'alliage Ti-21S recristallisé-trempé est l'alliage le plus résistant (ductilité la plus haute) parmi les trois nuances étudiées, ceci s'explique notamment par le rôle du molybdène [Combres, 1999 ; Pionnier, 1997] mais également du silicium [Kim, 2007]. L'alliage Ti-21S contient environ 15% de molybdène. Selon le pourcentage, le molybdène augmente l'étendue du domaine de phase β et améliore la résistance mécanique et la ductilité de l'alliage de titane Ti-21S, ceci s'explique par ses liaisons atomiques fortes qui augmentent son module d'élasticité [Davis, 1979 ; Ho, 1999 ; Flower, 1974]. Le silicium a un rôle bénéfique sur l'alliage en termes de caractéristiques mécaniques puisqu'il réduit jusqu'à pouvoir supprimer la phase ω en stabilisant la phase β [Kim, 2006 ; Kim, 2007]. Ceci a pour conséquence une diminution du module élastique, puis une augmentation de ce module lorsqu'il y a un durcissement structural d'effectué [Kim, 2006]. Bien que notre alliage de titane Ti-5553 ne contienne pas de silicium, une étude [Ramdé, 2011] a démontré l'influence de cet élément d'addition sur cet alliage. La présence de silicium au sein de l'alliage Ti-5553 conduit à la précipitation de phase α avec la

ségrégation d'atomes de silicium, ce qui implique une élévation de la microdureté. De plus, une mise en solution de l'alliage Ti-5553 contenant du silicium améliore encore les caractéristiques mécaniques de cet alliage [*Ramdé*, 2011].

A l'état trempé-revenu, l'alliage Ti-21S reste ductile. Ceci est dû notamment à l'absence de liseré de phase α_{WGB} aux joints de grains. En effet, le liseré de phase α_{WGB} aux joints de grains est favorable à l'amorçage et à la propagation de fissures au sein de l'alliage [*Duval*, 2013]. En revanche, les alliages Ti-LCB et Ti-5553 sont très fragiles à l'état trempé-revenu. Ces deux alliages ont des liserés de phase α_{WGB} aux joints de grains avec de la phase α_{WI} très fine au cœur des grains. Leur microstructure a par ailleurs augmenté considérablement leurs résistances mécaniques allant au-delà de 1 400MPa.

Par ailleurs, les analyses effectuées au microscope électronique en transmission sur les alliages de titane Ti-21S et Ti-5553 trempés-revenus n'ont pas montré de présence de phase ω qui joue pourtant un rôle essentiel en tant que site de germination hétérogène de la phase α [*Prima*, 2000 ; *Settefrati*, 2012]. La présence de silicium au sein de l'alliage Ti-21S pourrait expliquer l'absence de phase ω mais aussi par conséquent l'absence de liseré de phase α au sein de la microstructure de cet alliage trempé-revenu. En revanche, on pourrait supposer que pour l'alliage Ti-5553, les liserés de phase α aux joints de grains seraient issus de la phase ω_{ath} présente à l'issue du traitement de recristallisation suivi d'une trempe à l'eau. Cependant, les analyses en DRX à l'issue du traitement de recristallisation suivie d'une trempe à l'eau n'ont pas révélé la présence de phase ω . Celle-ci étant de taille nanométrique [*Settefrati*, 2012], elle ne peut être visible uniquement au microscope électronique en transmission. Ces analyses ont été faites à l'issue du revenu, l'absence de phase ω sur les clichés de diffraction laisse supposer que le temps de traitement du revenu effectué (huit heures) serait suffisamment long pour supprimer la phase ω .

L'alliage Ti-5553 après traitement sans trempe intermédiaire est un peu ductile suite un grossissement de la phase α .

Ainsi, les alliages de titane aux caractéristiques mécaniques les plus intéressantes pour notre application marine sont l'alliage Ti-21S trempé-revenu et Ti-5553 après revenu sans trempe. Ces alliages ont respectivement des valeurs de microdureté Vickers de surface de 386 HV0.3kg et 442 HV0.3kg.

Le chapitre suivant porte sur la tenue en corrosion de ces alliages de titane β -métastables aux divers traitements thermomécaniques effectués dans des environnements salins et marins. Des analyses de corrosion bimétallique sont également faites dans des environnements salin, acide et basique. Ces analyses vont permettre de répondre au critère environnemental, à savoir si les alliages de titane étudiés ont une bonne résistance à la corrosion marine.

CHAPITRE IV – ETUDE DE LA CORROSION GALVANIQUE ET ELECTROCHIMIQUE

Le winch, placé sur un voilier, est confronté à l'atmosphère marine. Afin d'évaluer le comportement en corrosion marine des alliages de titane sélectionnés, ces alliages ont été caractérisés électrochimiquement dans des électrolytes salin et marin. Les pièces du winch étant en contact, des mesures de différences de potentiel entre les matériaux métalliques susceptibles d'être utilisés dans le winch ont été faites dans trois électrolytes agressifs. Ce chapitre est concentré particulièrement sur deux nuances d'alliages répondant aux caractéristiques mécaniques exigées pour le winch.

Chapitre IV – Etude de la corrosion galvanique et électrochimique

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 118 |
| 1 Etude de la corrosion galvanique..... | 122 |
| 1.1. Rappels | 122 |
| 1.2. Résultats | 123 |
| 1.2.1 Electrolyte en milieu acide 0,5 M HNO ₃ (pH=1,33)..... | 126 |
| 1.2.2 Electrolyte en milieu neutre NaCl 3% (pH = 7,68) | 129 |
| 1.2.3 Electrolyte en milieu basique 5M NaOH (pH=12,22) | 132 |
| 1.3. Synthèse | 134 |
| 2 Caractérisation électrochimique..... | 136 |
| 2.1. Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V) | 137 |
| 2.1.1 Mesures de potentiel libre | 137 |
| 2.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 139 |
| 2.1.3 Observation de la surface après essais | 142 |
| 2.2. Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V).... | 144 |
| 2.2.1 Mesures de potentiels libres | 144 |
| 2.2.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 146 |
| Synthèse et conclusion | 150 |

Introduction

Au début de ce chapitre apparaissent les résultats de mesures de corrosion galvanique entre les alliages de titane β -métastables (TIMETAL 21S, TIMETAL 555 et TIMETAL LCB) et d'autres matériaux tels que des aciers inoxydables, des laiton et des alliages d'aluminium de la série 6000. Ces mesures ont été réalisées dans trois électrolytes aux potentiels hydrogène différents. Les différences de potentiel apparaissant entre deux métaux ou alliages plongés dans un même électrolyte, et situés à faible distance, sont mesurées instantanément.

Des mesures électrochimiques effectuées sur les alliages de titane β -métastables ont également été étudiées. Nous avons cherché à caractériser électrochimiquement, par ces mesures, les états recristallisés-trempés et trempé-revenu des trois nuances d'alliage, ainsi que l'état de revenu sans trempe de l'alliage Ti-5553. Ces mesures sont la détermination des potentiels libres et la réalisation de voltammétries cycliques. Les électrolytes utilisés sont le chlorure de sodium à 3% et l'eau de mer naturelle.

Par ces caractérisations électrochimiques, le comportement du film passif TiO_2 est observé et analysé. Ainsi, le but de ces mesures est d'observer l'influence de la microstructure, de la composition chimique et de l'électrolyte sur la couche de passivation des alliages de titane β -métastables étudiés.

Le système que l'on étudie est un système d'électrode mixte (figure 75) puisque plusieurs réactions d'électrodes sont susceptibles de se produire lorsque l'alliage de titane est placé dans un des électrolytes aérés. Si seule une demi-réaction existait, on parlerait d'électrode simple, mais cela n'est pas représentatif d'un cas réel. Lorsqu'une électrode mixte subit une corrosion, le potentiel au repos est appelé potentiel de corrosion [*Landolt*, 2003].

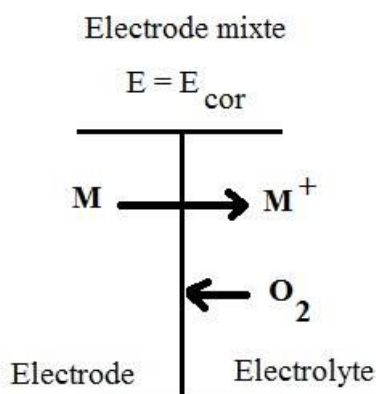


Figure 75. Schéma d'une électrode mixte [*Landolt*, 2003].

La couche de passivation TiO_2 du titane et de ses alliages a une structure cristalline polymorphe. Il est possible de la trouver sous trois structures cristallines distinctes nommées anatase, rutile et brookite. La structure cristalline de type rutile est la plus stable, elle correspond à l'état naturel du dioxyde de titane. Les propriétés cristallographiques de ces formes sont indiquées dans le tableau 38. Les structures cristallographiques des trimorphes du TiO_2 sont représentées sur la figure 76.

| Forme du dioxyde de titane | Structure cristallographique | Paramètres de maille |
|----------------------------|------------------------------|--|
| Anatase | Tétragonale | $a = 3.78 \text{ \AA}$ $c = 9.50 \text{ \AA}$ |
| Brookite | Tétragonale | $a = 9.17 \text{ \AA}$ $b = 5.43 \text{ \AA}$ $c = 5.13 \text{ \AA}$ |
| Rutile | Orthorhombique | $a = 4.58 \text{ \AA}$ $c = 2.98 \text{ \AA}$ |

Tableau 38. Structures cristallographiques du dioxyde de titane [Oshida, 2007].

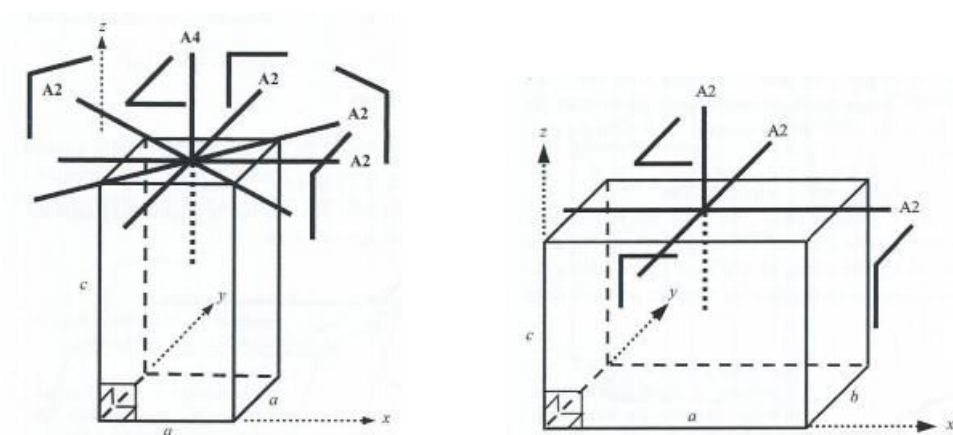


Figure 76. A gauche : Réseau quadratique ou tétragonal avec représentation des axes directs d'ordre 4 (A4) et 2 (A2) ; A droite : Réseau orthorhombique avec représentation des axes directs d'ordre 2 (A2). [Esnouf, 2011]

La structure cristallographique du TiO_2 formé dépend des conditions d'oxydation. Par exemple, lorsque le titane pur Ti CP est placé dans une solution de 0,2% wt. HCl en ébullition pendant 24 heures, la couche de passivation est constituée à la fois d'anatase et de brookite, ceci a été déterminé en réalisant des clichés de diffraction au microscope électronique en transmission [Koizumi, 1968]. Lorsqu'une tension est appliquée et que celle-ci augmente, une transition d'agrégats microcristallins en TiO_2 cristallin est observée [Blondeau, 1977].

La figure 77 schématise la surface d'un alliage de titane plongé dans un électrolyte.

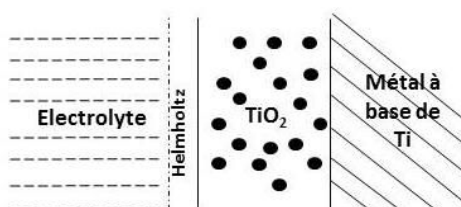


Figure 77. Schéma représentatif d'un alliage de titane placé dans un électrolyte.

L'excellente résistance à la corrosion des alliages de titane est particulièrement due à la présence en surface d'un film passif protecteur de TiO_2 [Oliveira, 2007 ; Oliveira, 2009]. Plusieurs études ont montré l'influence des éléments d'addition (Mo, Nb, Ta, Zr, Sn, ...) dans les alliages de titane sur la tenue en corrosion [Oliveira, 2008 ; Oliveira, 2007 ; Habazaki,

2003 ; **Yang**, 2012 ; **Chelariu**, 2014]. L'incorporation du molybdène modifie le film anodique du titane, une couche anodique amorphe est formée et possède une capacité élevée avec une faible densité de défauts [**Oliveira**, 2007 ; **Oliveira**, 2008].

Dans le cadre de ce chapitre, le système étudié est donc la couche de passivation TiO_2 d'un alliage de titane placé dans un électrolyte. A l'interface entre un alliage de titane et l'électrolyte, une séparation des charges existe. Cette zone d'interface qui contient la séparation des charges est appelée double-couche électrique ou double-couche de Helmholtz [**Landolt**, 2003]. Lorsque ce système est stimulé électriquement, de nombreux processus microscopiques apparaissent tel que le transfert d'électrons à l'interface matériau/électrolyte vers ou en provenance des espèces atomiques chargées et déchargées issues du matériau ou de l'environnement (réactions d'oxydation et de réduction). Il y a également la vitesse de flux de particules chargées (qui constitue le courant) qui dépend de la résistance ohmique des électrodes et de l'électrolyte ainsi que des vitesses de réactions aux interfaces matériau/électrolyte. Le flux peut également être entravé par des anomalies de la structure électronique au niveau des joints de grains (en particulier lorsque deux phases y sont présentes) et par des défauts localisés dans la majeure partie du matériau [**Barsoukov**, 2005]. Un des intérêts majeurs de polir les matériaux jusqu'au polissage miroir avant de faire la mesure est de s'affranchir un maximum des défauts de surface. La présence de défauts à la surface de l'alliage complique l'étude des propriétés de la double-couche [**Landolt**, 2003]. La figure 78 représente les différentes réactions existantes à l'interface métal/électrolyte.

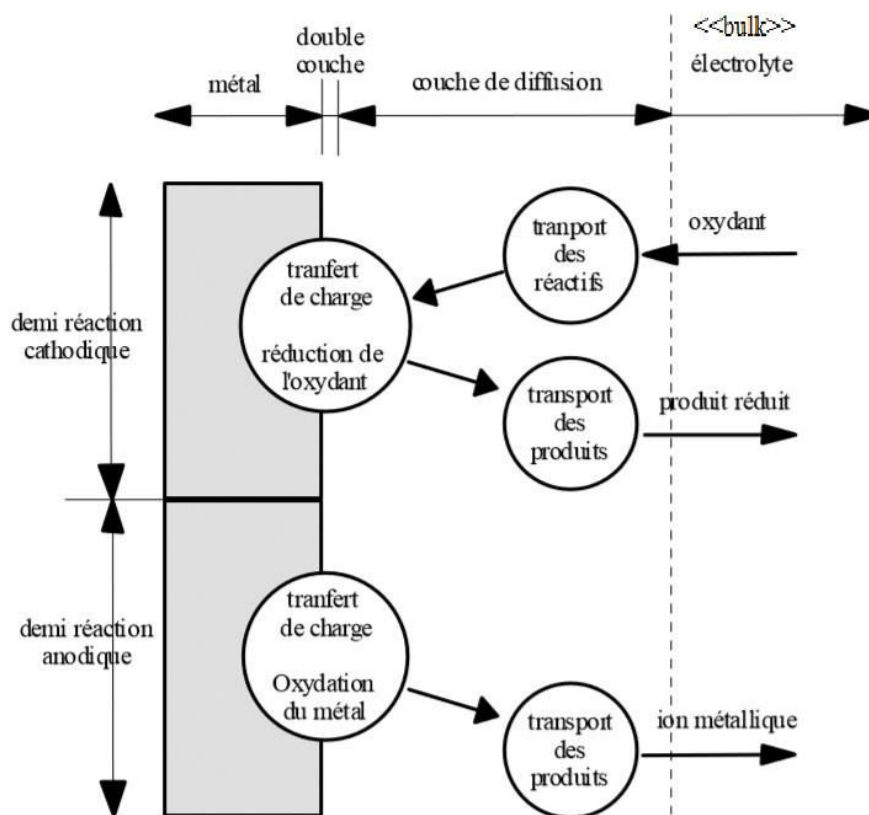


Figure 78. Réactions partielles cathodique et anodique à l'interface métal/électrolyte [**Landolt**, 2003].

L'interface métal/électrolyte se comporte comme un condensateur. Le métal porte une charge q^m et l'électrolyte une charge q^s . Le signe de ces charges dépend de la composition chimique de l'électrolyte et de la valeur du potentiel à l'interface. La double-couche conserve la condition de neutralité électrique ($q^m = -q^s$). Sa capacité est définie comme étant le rapport entre les charges et le potentiel appliqué. Le fait que la capacité de la double-couche dépende du potentiel montre qu'elle ne se comporte pas comme un condensateur théorique qui est indépendant du potentiel [Aroyo, 1993]. La vitesse de formation de la couche d'oxyde varie selon la structure électrique de la double-couche. Le transfert des charges dépend également de la structure de la double-couche, ce qui induit différentes valeurs de résistances de polarisation possibles [Aroyo, 1993]. Afin de caractériser le comportement de la double-couche électrique, des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimiques peuvent être effectuées à l'aide d'un potentiostat. Ceci ne fait cependant pas l'objet de cette thèse, c'est pourquoi elle ne sera pas présentée.

Au cours de ce chapitre, plusieurs électrolytes ayant des pH variés ont été utilisés. Le titane et ses alliages résistent à la corrosion grâce à la formation d'un film passif majoritairement constitué de TiO_2 . L'oxygène dissous a un pouvoir oxydant qui diminue lorsque le pH augmente [Landolt, 2003]. Ainsi, selon le pH de l'électrolyte, la nature et l'épaisseur du film passif du titane et de ses alliages varient. Le pH a une influence sur la cinétique de dissolution des métaux et la solubilité des hydroxydes [Landolt, 2003]. Le film passif du titane et de ses alliages n'est pas aisément soluble dans un électrolyte même acide [Fovet, 2001]. Cependant, des études montrent que les ions fluorures sont des corps complexants qui suscitent la dissolution du film passif du titane et de ses alliages [Fovet, 2001 ; Schiff, 2002]. En effet, la libération des ions du titane serait accélérée de 10 000 fois en présence d'ions fluorures par rapport aux ions chlorures par exemple [Strietzel, 1998]. Selon cette même étude, ce sont les anions inorganiques qui influenceraient le plus sur les alliages de titane. L'étude de l'influence des ions fluorures et du pH est souvent effectuée sur le titane et ses alliages employés dans le milieu médical, en particulier en dentisterie où sont utilisés des traitements à base de fluor. De nombreuses études ayant été effectuées à ce sujet [Fovet, 2001 ; Schiff, 2002 ; Johansson, 1995 ; Strietzel, 1998] et notre étude ne portant pas sur une application a priori biomédicale, aucun électrolyte contenant du fluor n'a été employé au cours de cette thèse. Les électrolytes sélectionnés sont composés d'eau distillée additionnée soit de chlorure de sodium, soit d'acide nitrique ou soit d'hydroxyde de sodium. La concentration des solutions additives a été définie de façon à avoir des valeurs de pH faible, neutre et élevée. Les compositions des électrolytes sont précisées dans la partie 1.1. de ce chapitre.

1 Etude de la corrosion galvanique

La corrosion galvanique des alliages de titane β -métastables sélectionnés est présentée dans ce paragraphe.

1.1 Rappels

La corrosion galvanique, appelée également corrosion bimétallique, correspond à la dégradation favorisée du matériau au potentiel le plus faible (à droite sur la figure 79) lorsqu'il est en contact avec un matériau avec un potentiel plus élevé (à gauche sur la figure 79) dans un environnement défini. La figure 79 est un schéma représentatif de la corrosion galvanique [Landolt, 2003].

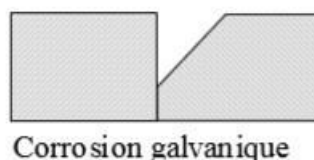


Figure 79. Schéma de la corrosion galvanique [Landolt, 2003].

Toute forme d'hétérogénéité crée une différence de potentiel que ce soit entre deux points d'un métal ou entre deux métaux. L'hétérogénéité des matériaux employés au sein d'un winch ont nécessité une étude du comportement des matériaux lorsqu'ils sont en contact dans un électrolyte.

Ainsi, afin d'évaluer le comportement galvanique de certains matériaux, des mesures de différences de potentiel ont été faites entre les alliages de titane β -métastables étudiés et des matériaux utilisés dans les winches classiques. Trois électrolytes figurant dans le tableau 39 ont été définis pour cette étude. Le choix de potentiels hydrogène variés permet d'avoir une connaissance élargie du comportement des matériaux dans un électrolyte.

| Solution | Acide nitrique (0,5M HNO ₃) | Chlorure de sodium à 3% (NaCl 3%) | Hydroxyde de sodium (5M NaOH) |
|----------|--|--------------------------------------|----------------------------------|
| pH | 1,33 (solution acide) | 7,68 (solution neutre) | 12,22 (solution basique) |

Tableau 39. Electrolytes utilisés pour l'étude de la corrosion galvanique.

Nous avons vu au chapitre I que la valeur des pH de l'eau de mer était comprise entre 7,5 et 8,5 [Creus, 2013].

Bien que l'eau de mer soit une solution à pH proche de 7, milieu légèrement basique, des électrolytes acides et basiques ont été choisis de façon à mettre en évidence les comportements des matériaux lorsqu'ils sont mis en contact dans ces environnements aqueux extrêmes.

Le tableau 40 indique les matériaux utilisés pour ces essais.

| | |
|--|---|
| Matériaux purs | Cr, Cu, Al, Ti CP |
| Aciers inoxydables | 316L et 17.4PH |
| Laitons au plomb | CuZn40Pb2 et CuZn38Pb3 |
| Alliages d'aluminium | 6060, 6082, 6061 |
| Alliages de titane β-métastables | TIMETAL LCB, TIMETAL 21S et TIMETAL 555 (recristallisés-trempés ; trempe et revenu ; revenu sans trempe pour l'alliage TIMETAL 555) |

Tableau 40. Matériaux métalliques utilisés pour l'étude de corrosion galvanique.

1.2 Résultats

Les résultats sont présentés sous forme d'histogrammes (figures 82, 88 et 94). Sur l'axe des ordonnées, les barres représentent les différences de potentiel obtenues entre les alliages de titane et d'autres matériaux (placés sur l'axe des abscisses). Une couleur est attribuée par nuance d'alliage et traitement thermomécanique associé. Sous l'histogramme, un tableau rassemble les valeurs de différences de potentiel obtenues. Par soucis de clarté sur les histogrammes, des abréviations sont utilisées telles que R.T. pour recristallisé-trempé ; T.R. pour trempé-revenu. L'alliage TIMETAL 555 non trempé correspond à l'état de revenu sans trempe. Pour ce dernier cas, l'abréviation R.N.T., pour revenu- non trempé, est parfois utilisée.

Les différences de potentiel des alliages de titane négatives indiquent une oxydation possible des alliages de titane par rapport aux matériaux concernés. Une différence de potentiel minimale permet d'éviter au plus la corrosion galvanique lorsque deux matériaux différents sont en contact dans un environnement.

La figure 80 représente la règle dite de gamma prévoyant les mécanismes de réaction d'oxydoréduction possibles entre deux couples oxydants/réducteurs appelés également couples redox. Le couple redox 1 a une valeur de potentiel plus élevée que le couple redox 2. En assimilant les couples redox 1 et 2 à des matériaux identifiés respectivement en 1 et 2, la règle du gamma informe que le matériau à la valeur de potentiel la plus élevée (matériau 1) oxyde le matériau à la valeur de potentiel la plus faible (matériau 2).

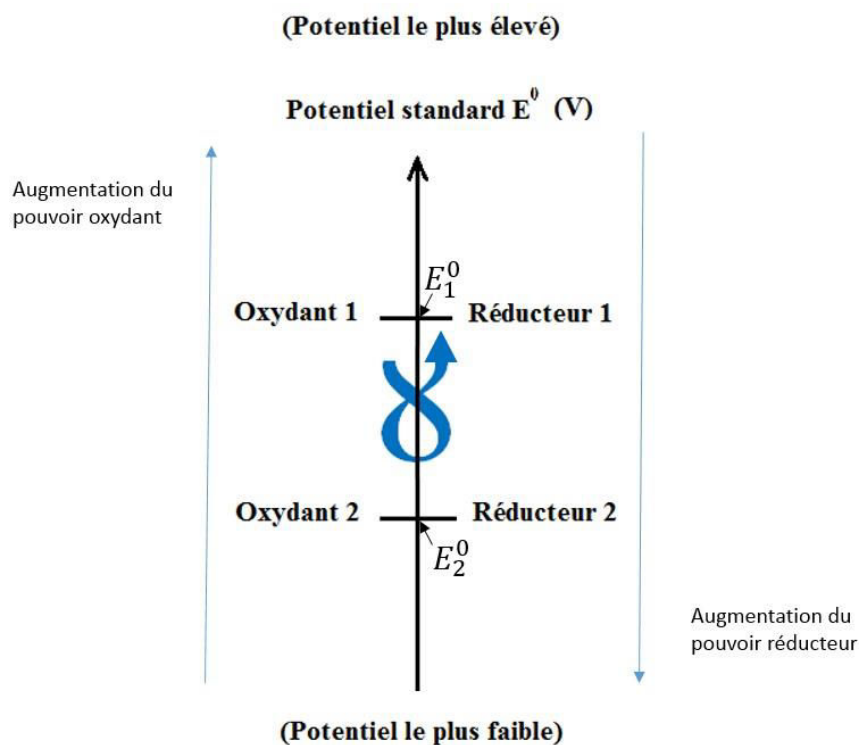


Figure 80. Règle du gamma prévoyant le sens d'une réaction d'oxydo-réduction. L'oxydant 1 et le réducteur 1 forment un couple redox 1 de potentiel E_1^0 ; l'oxydant 2 et le réducteur 2 forment un couple redox 2 de potentiel E_2^0 . On a $E_1^0 > E_2^0$.

Des séries galvaniques sont ainsi établies selon les valeurs de potentiels qu'ont les alliages, l'électrolyte et ses caractéristiques (pH, avec ou sans agitation, ...). La figure 81 donne un exemple de série galvanique dans l'eau de mer mouvante [Millet, 2012].

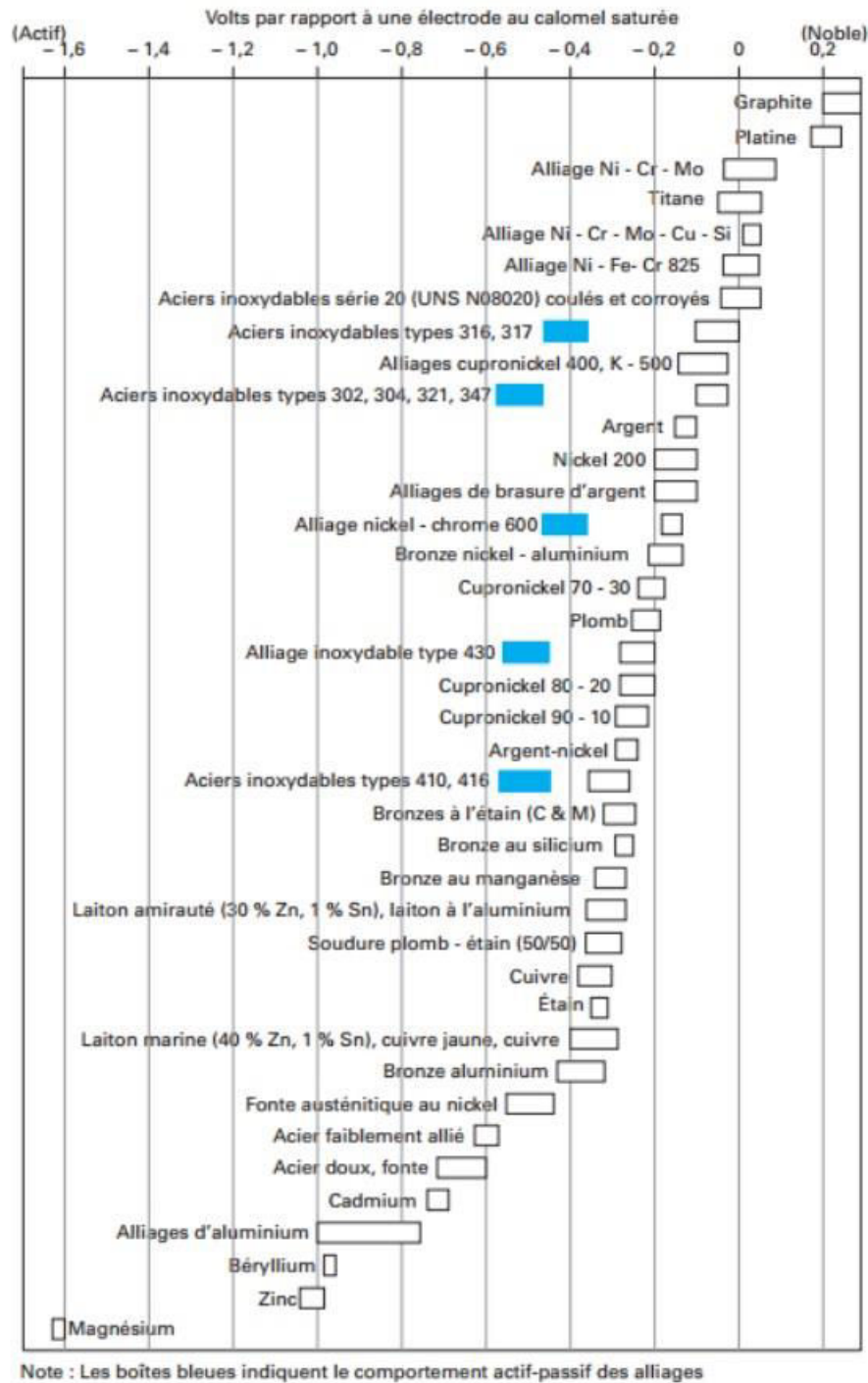


Figure 81. Série galvanique de divers métaux dans l'eau de mer ($2,4 < v < 4 \text{ m/s}$, $5 < T < 30^\circ$) selon leur valeur de potentiel électrochimique [Millet, 2012].

Dans chaque couple galvanique, un alliage métallique constitue l'anode et l'autre, la cathode.

Afin de prévenir la corrosion galvanique, plusieurs moyens peuvent être mis en place.

Si un fabricant souhaite mettre deux pièces en contact avec deux matériaux métalliques différents, il est conseillé de supprimer le contact entre les deux pièces métalliques en insérant

par exemple un joint en polymère qui réduit alors le courant galvanique en supprimant le contact électrique entre les deux pièces. Ceci a été fait dans un premier temps par la société PONTOS pour le winch innovant d'origine (lequel ne contient pas d'alliage de titane).

D'autre part, la différence de potentiel entre les deux alliages différents doit être la plus faible possible. C'est sur ce point sur lequel nous avons travaillé au cours de la thèse de façon à orienter le choix des alliages de titane pour l'application marine qui est le winch.

Il est également possible d'effectuer un traitement de surface adapté. Les alliages ainsi traités voient alors leurs valeurs de potentiel électrochimique modifiées. Ceci fait partie du chapitre V de notre étude via un traitement de nitruration gazeuse effectuée sur un alliage de titane.

Un peu plus complexe dans le cas du winch, il faudrait favoriser l'écoulement de l'électrolyte eau de mer aux interfaces des matériaux les plus susceptibles d'être confrontés à la corrosion galvanique. Ceci est possible notamment pour la poupée du winch via un traitement de surface. En revanche, à l'intérieur du winch fermé, les engrenages ont des surfaces usinées susceptibles de ne pas évacuer l'eau de mer si celle-ci s'insère. Alors, une des possibilités est d'effectuer des trous dans le bâti partie basse de façon à évacuer l'eau un maximum. Toutefois, un nettoyage des pièces régulier est une action nécessaire pour éviter l'incrustation d'ions susceptibles de favoriser la corrosion potentielle des matériaux qui constituent le winch. Cette partie relève du design des pièces et notamment des états de surface des pièces. Plus les surfaces mises en contact sont hydrophobes (angle de contact entre une goutte d'électrolyte et la surface de l'alliage métallique compris entre 90° et 140°), plus l'électrolyte s'écoulera et moins vite la corrosion galvanique se présentera.

Dans ce chapitre, nous avons donc opté pour la deuxième solution proposée lors de la prévention de la corrosion galvanique. Des mesures de différences de potentiel ont été faites entre les alliages de titane β -métastables étudiés et des matériaux métalliques courants.

1.2.1 Electrolyte en milieu acide 0,5 M HNO_3 (pH=1,33)

L'histogramme correspondant aux valeurs de différences de potentiel obtenues entre les alliages de titane et d'autres matériaux dans l'électrolyte 0,5M HNO_3 est représenté sur la figure 82.

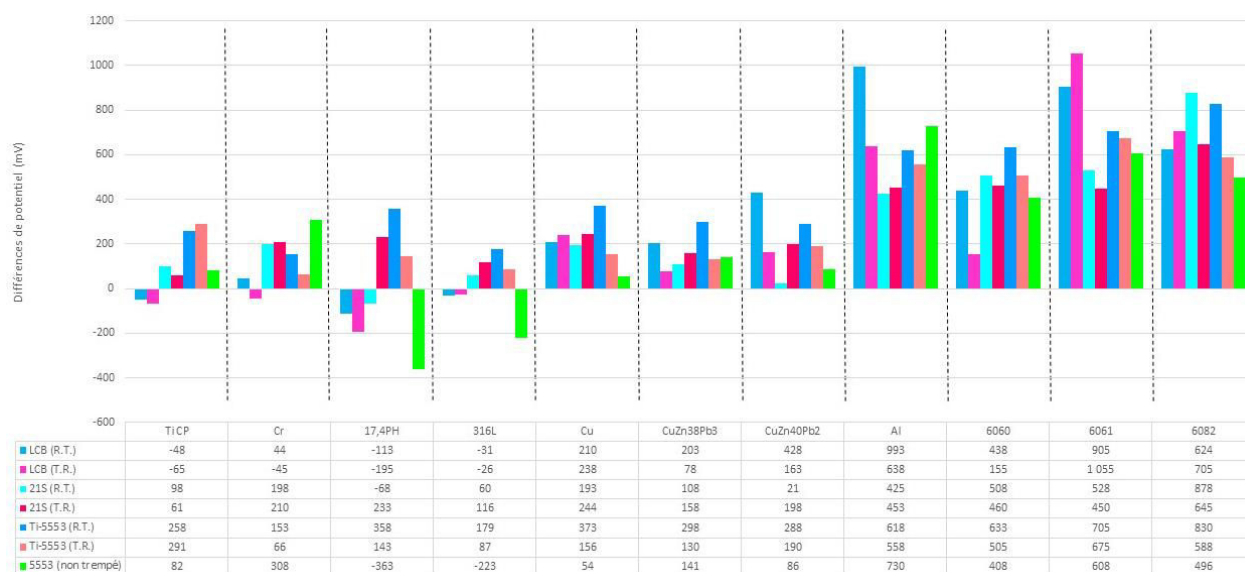


Figure 82. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution HNO_3 au $\text{pH}=1,33$.

Les alliages de titane β -métastables étudiés ont des différences de potentiel significatives avec les alliages d'aluminium. Dans l'électrolyte en milieu acide, les alliages de titane étudiés ont des valeurs de potentiel plus élevées que celles des alliages d'aluminium et des laitons. Cela signifie que les alliages de titane se comportent en oxydant tandis que les alliages d'aluminium et les laitons se comportent en réducteurs. Comparés aux aciers inoxydables, les alliages Ti-21S trempé-revenu ainsi que l'alliage Ti-5553 dans les états recristallisé-trempé et trempé-revenu ont une valeur de potentiel plus élevée. Les valeurs de potentiel des autres alliages en revanche sont plus faibles que celles des aciers inoxydables. L'alliage TIMETAL 21S à l'état recristallisé-trempé a un potentiel supérieur à celui du 316L et inférieur à celui du 17.4PH. Les valeurs des potentiels des alliages TIMETAL LCB (R.T. et T.R.) et TIMETAL 555 non trempé sont plus faibles que celles des aciers inoxydables 316L et 17.4PH dans l'électrolyte 0,5M HNO_3 .

Dans l'intégralité des résultats obtenus dans le milieu acide 0,5M HNO_3 , les potentiels des alliages de titane sont supérieurs aux autres matériaux, exceptions faites avec les aciers inoxydables et le titane commercialement pur Ti CP.

La figure 83 représente les mesures de différences de potentiel précédentes entre divers matériaux métalliques, effectuées dans la solution 0,5M HNO_3 , sous forme de séries galvaniques, en prenant comme référence un alliage de titane β -métastable étudié. Les alliages de titane sont séparés selon leur composition chimique, et, les traitements thermomécaniques associés sont mis en valeur dans chacune des séries représentées.

Il est ainsi remarqué que la seule composition chimique d'un alliage de titane ne permet pas de positionner précisément cet alliage dans une série galvanique. En effet, pour une même composition chimique d'un alliage de titane, les valeurs de différences de potentiel (d. d. p.)

mesurées varient selon le traitement thermomécanique effectué. Ceci est valable pour chaque alliage de titane β -métastable étudié au cours de cette thèse dans cet électrolyte.

Au chapitre III, il a été défini que les alliages Ti-21S à l'état trempé-revenu et Ti-5553 à l'état revenu sans trempe possèdent les caractéristiques mécaniques les plus intéressantes pour notre application. La figure 83 montre que l'alliage Ti-21S à l'état trempé-revenu a une valeur de potentiel électrochimique proche de celle du titane commercialement pur Ti CP de par sa faible valeur de différence de potentiel. De même, l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé a une valeur de potentiel électrochimique proche de celle du cuivre pur. Cependant, les éléments purs ne sont pas employés pour fabriquer des pièces. L'alliage à la différence de potentiel la plus faible avec l'alliage Ti-21S trempé-revenu est l'acier inoxydable 316L. Celui à la différence de potentiel la plus faible avec l'alliage Ti-5553 revenu-non trempé est le laiton CuZn40Pb2.

Plus la différence de potentiel est importante, plus l'apparition de corrosion galvanique est précoce. Une faible différence de potentiel entre deux alliages dans un électrolyte induit un risque de corrosion galvanique réduit suite à une vitesse de corrosion lente. C'est pourquoi le choix de deux alliages à mettre en contact dans un environnement consiste à viser un couple de matériaux à la différence de potentiel la plus faible possible dans cet environnement. L'existence d'une différence de potentiel entre deux alliages hétérogènes (compositions chimiques différentes, microstructures différentes, ...) implique l'existence de corrosion galvanique, seule la vitesse de corrosion change selon la valeur de d.d.p.

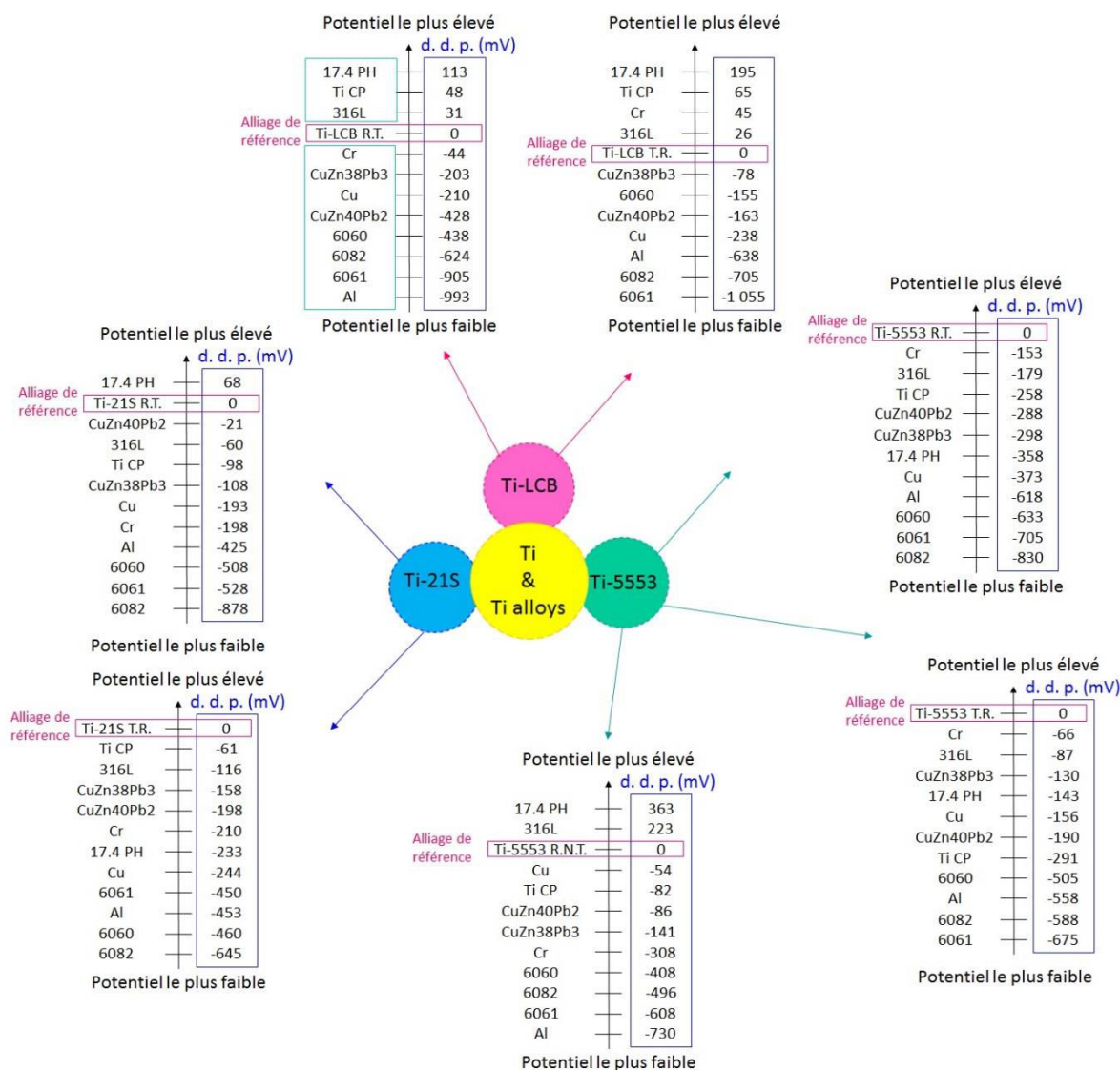


Figure 83. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans HNO_3 ($\text{pH}=1,33$).

Le raisonnement décrit dans cette partie appliquée à l'électrolyte HNO_3 est le même dans la partie suivante appliquée à l'électrolyte NaCl 3%.

1.2.2 Electrolyte en milieu neutre NaCl 3% ($\text{pH} = 7,68$)

L'histogramme de la figure 84 correspond aux valeurs de différences de potentiel obtenues entre les alliages de titane et d'autres matériaux dans l'électrolyte NaCl 3%.

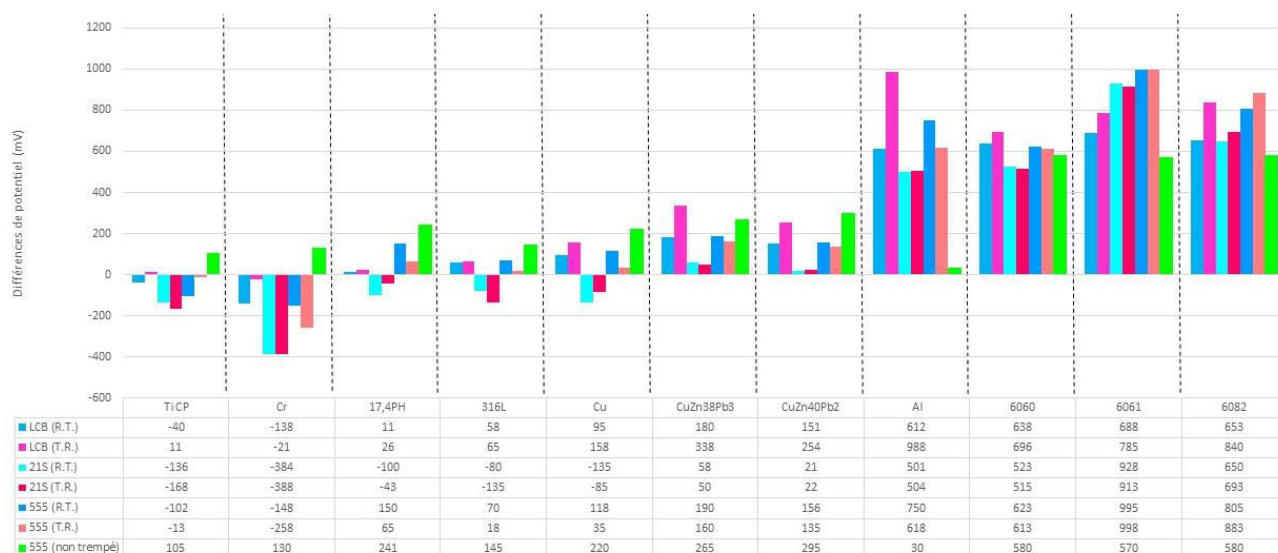


Figure 84. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaCl au pH=7,68.

Les résultats obtenus dans l'électrolyte NaCl 3% sont les plus proches pour notre domaine d'application via son pH (7,68) inclus dans la gamme des pH de l'eau de mer (généralement compris entre 7,5 et 8,5).

Dans cet histogramme et quels que soient leurs états de traitements thermomécaniques, les valeurs des potentiels des alliages de titane sont plus élevées que celles des alliages d'aluminium.

L'alliage Ti-21S a un potentiel de dissolution électrochimique un peu plus électronégatif que celui des aciers inoxydables, du titane commercialement pur Ti CP et du cuivre pur Cu. Cependant, comparé aux aciers inoxydables, la différence de potentiel n'excède pas 150mV, ce qui rend acceptable le couplage entre ces alliages. En dehors des éléments chimiques purs, les autres alliages de titane ont une valeur de potentiel électrochimique supérieure à celle des aciers inoxydables et des laitons. La figure 84 montre également que l'alliage de titane ayant une valeur de potentiel supérieure à l'ensemble des valeurs de potentiel des matériaux étudiés est l'alliage TIMETAL 555 à l'état de revenu sans trempe.

De la même façon que précédemment, la figure 85 représente les mesures de différences de potentiel précédentes entre divers matériaux métalliques, effectuées dans la solution NaCl 3%, sous forme de séries galvaniques, en prenant comme référence un alliage de titane β -métastable étudié. Les alliages de titane sont séparés selon leur composition chimique, et, les traitements thermomécaniques associés sont mis en valeur dans chacune des séries représentées.

Il en a été également déduit que pour une même composition chimique d'un alliage de titane placé dans un électrolyte défini, les valeurs de différences de potentiel mesurées varient selon le traitement thermomécanique effectué.

Au chapitre III, il a été défini que les alliages Ti-21S à l'état trempé-revenu et Ti-5553 à l'état revenu-non trempé possèdent les caractéristiques mécaniques les plus intéressantes pour notre application. En dehors du titane commercialement pur Ti CP et des éléments chimiques purs (Cu, Cr, Al), la figure 85 montre que l'alliage Ti-21S à l'état trempé-revenu a une valeur de potentiel électrochimique proche de celles du laiton CuZn40Pb2, de l'acier inoxydable 17.4PH, du laiton CuZn38Pb3 et de l'acier inoxydable 316L de par leurs faibles valeurs de différences de potentiel, respectivement, en valeur absolue, de 21,88mV, 42,5mV, 50mV et 135mV. Ainsi, l'alliage Ti-21S T.R. peut être mis en contact au sein du winch avec ces laitons et ces aciers inoxydables. De même, l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé a une valeur de potentiel électrochimique (145mV) proche de l'acier inoxydable 316L. Ces deux alliages peuvent donc être mis en contact au sein du winch.

Lorsque la différence de potentiel est faible c'est-à-dire la plus proche de 0 possible, la vitesse de corrosion galvanique est réduite. Une faible vitesse de corrosion implique un risque de dégradation d'un alliage, au contact d'un autre, plus lent.

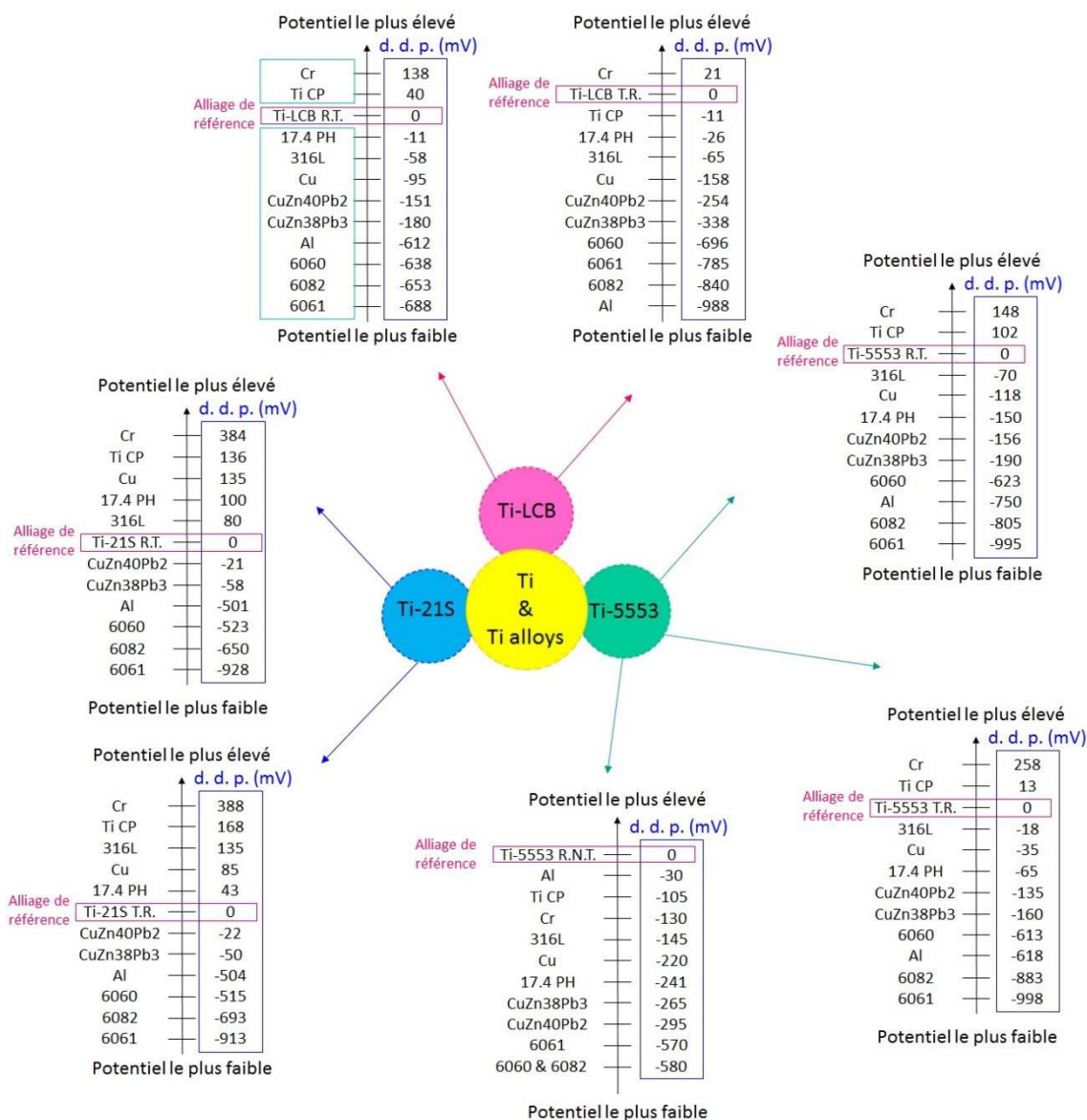


Figure 85. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans NaCl 3% (pH=7,68).

1.2.3 Electrolyte en milieu basique 5M NaOH (pH=12,22)

L'histogramme correspondant aux valeurs de différences de potentiel obtenues entre les alliages de titane et d'autres matériaux dans une solution de soude 5M est représenté sur la figure 86.

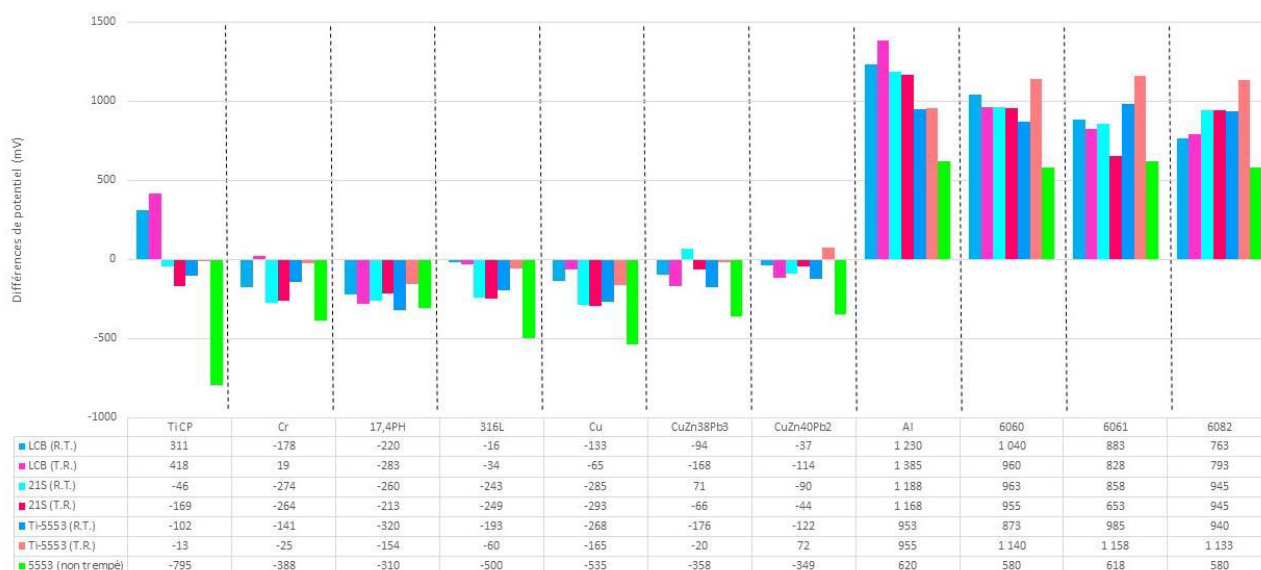


Figure 86. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaOH au pH=12,22.

Sur la figure 86, les alliages de titane étudiés ont des valeurs de potentiel plus élevées que celles des alliages d'aluminium. En revanche, comparés aux aciers inoxydables et aux laitons, les alliages de titane ont pratiquement tous une valeur de potentiel inférieure à celle des autres matériaux métalliques. Ces alliages peuvent toutefois être mis en contact dans l'électrolyte 5M NaOH dès lors que la différence de potentiel électrochimique est faible d'une part, et d'autre part, que des précautions, telle que l'insertion d'un joint en polymère entre les pièces en contact, soient prises en compte.

La figure 87 représente les mesures de différences de potentiel précédentes entre divers matériaux métalliques, effectuées dans la solution 5M NaOH, sous forme de séries galvaniques, en prenant comme référence un alliage de titane β -métastable étudié. Les alliages de titane sont séparés selon leur composition chimique et les traitements thermomécaniques associés sont mis en valeur dans chacune des séries représentées.

De façon similaire à l'étude effectuée dans les deux autres électrolytes, pour une même composition chimique d'un alliage de titane placé dans un électrolyte défini, les valeurs de différences de potentiel mesurées varient selon le traitement thermomécanique effectué.

Au chapitre III, il a été défini que les alliages Ti-21S à l'état trempé-revenu et Ti-5553 à l'état revenu-non trempé possèdent les caractéristiques mécaniques les plus intéressantes pour notre application. En dehors du titane commercialement pur Ti CP et des éléments chimiques purs (Cu, Cr, Al), la figure 87 montre que l'alliage Ti-21S à l'état trempé-revenu a une valeur de potentiel électrochimique proche de celles des laitons CuZn40Pb2 et CuZn38Pb3 via des faibles valeurs de différences de potentiel. En revanche l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé a une différence de potentiel électrochimique minimale de 310mV avec l'acier inoxydable 17.4PH dans l'électrolyte 5M NaOH. Ayant une valeur de d.d.p. minimale importante, il est donc conseillé de ne pas employer l'alliage Ti-5553 R.N.T. pour la fabrication

de pièces mises en contact telles que le winch dans ces conditions d'utilisation extrêmes à fort pH alcalin.

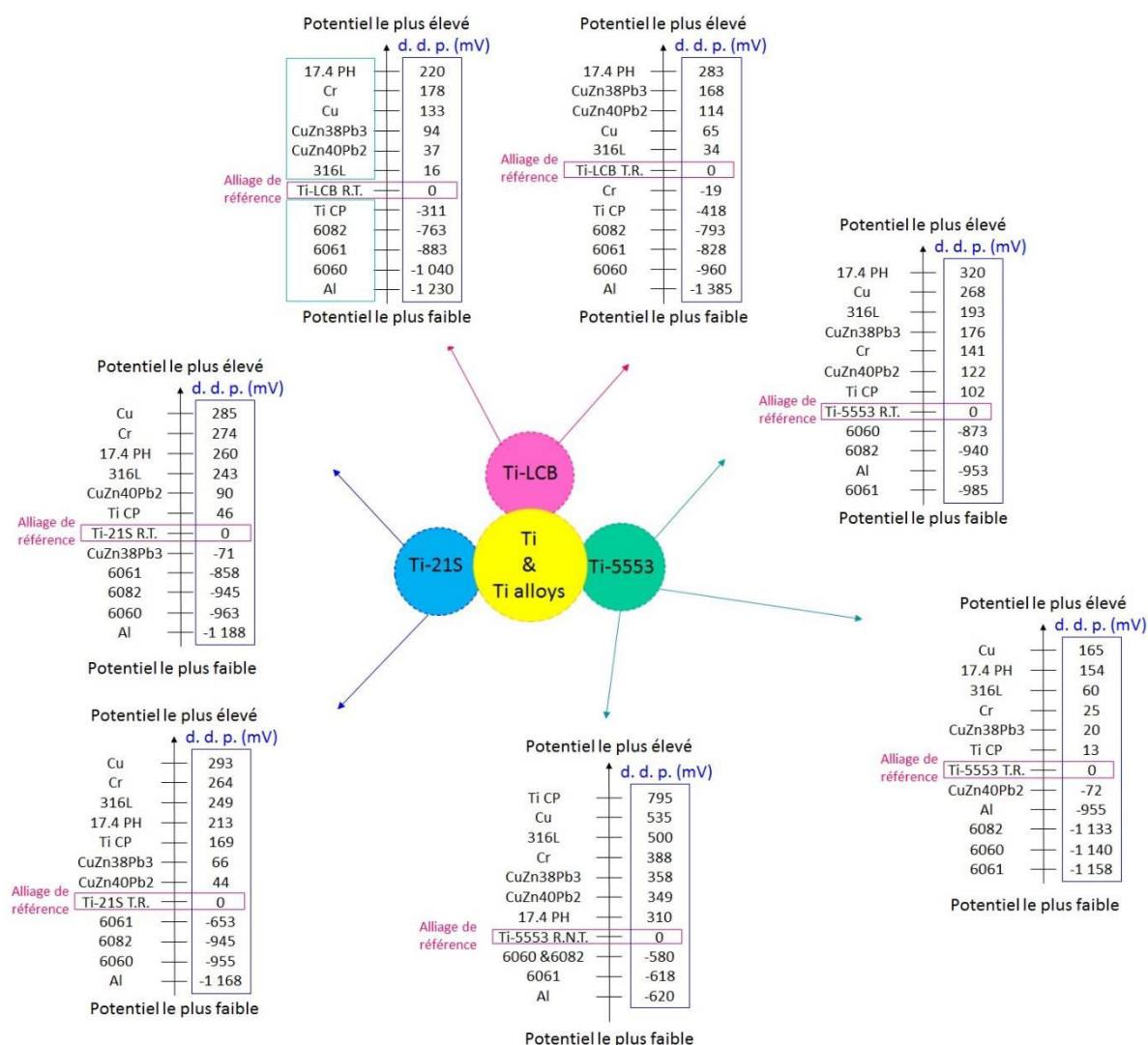


Figure 87. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans NaOH (pH=12,22).

1.3 Synthèse

Dans cette partie, les différences de potentiel électrochimique entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques, tels que les aciers inoxydables, les laiton et les alliages d'aluminium de la série 6000, ont été mesurées dans trois électrolytes aux pH variés. Cela permet d'évaluer la compatibilité et/ou l'incompatibilité de certains alliages entre eux selon le milieu dans lequel ils sont disposés.

Les résultats obtenus ont été mis en valeur sous différentes formes de manière à faciliter l'accès aux informations souhaitées par l'utilisateur en vue d'une application. L'application qui nous concerne étant le winch innovant de la société PONTOS, l'étude des d.d.p. effectuée dans l'électrolyte NaCl 3% est la plus représentative du milieu marin compte-tenu de la composition de l'eau de mer. Les résultats obtenus dans les autres électrolytes donnent des informations sur les caractéristiques que peuvent avoir les matériaux.

Quels que soient les électrolytes dans lesquels des matériaux métalliques sont mis en contact, la corrosion galvanique existe en cas d'hétérogénéité entre les alliages et ceci, en présence d'un électrolyte.

Il a été constaté que les d.d.p. mesurées entre les alliages d'aluminium de la série 6000 et les alliages de titane β -métastables sont importantes (souvent supérieures à 500mV). Ceci s'explique par le fait que le potentiel de dissolution électrochimique d'un alliage d'aluminium est plus électrochimiquement négatif que celui d'un alliage de titane. Ainsi, les valeurs élevées des potentiels des alliages de titane conduiront à une dégradation importante des alliages d'aluminium de la série 6000 quel que soit l'électrolyte employé (parmi les trois utilisés au cours de cette thèse).

Dans les électrolytes aux valeurs de pH fortement acide (0,5M HNO_3) et faiblement alcalin (NaCl 3%), la plupart des alliages de titane ont une valeur de potentiel électrochimique supérieure à celle des aciers inoxydables et des laitons. Tandis que dans une solution à pH fortement alcalin (5M NaOH), les alliages de titane ont pratiquement tous des valeurs de potentiels électrochimiques inférieures à celles des aciers inoxydables et des laitons. Ainsi, selon le pH de l'électrolyte, le comportement en corrosion des matériaux varie. Les alliages de titane ont une résistance à la corrosion diminuée en milieu fortement basique.

D'autre part, la composition chimique d'un alliage de titane ne suffit pas pour positionner l'alliage de titane dans une série galvanique avec d'autres matériaux. Selon le traitement thermomécanique effectué, un alliage de titane peut avoir une position relative aux autres matériaux différente au sein d'une série galvanique. Ainsi, l'établissement d'une série galvanique entre divers alliages doit prendre en compte non seulement de la composition chimique des alliages et des conditions d'essais mais également du traitement thermomécanique effectué.

Pour notre application, les alliages Ti-21S T.R. et Ti-5553 R.N.T. constituent les choix d'alliages les plus appropriés en termes de caractéristiques mécaniques comme cela a été démontré au chapitre III. Ainsi, la position relative des potentiels électrochimiques de ces alliages au sein des séries galvaniques, effectuées dans l'électrolyte NaCl 3%, ont attiré notre attention.

L'alliage Ti-5553 R.N.T. a une valeur de potentiel électrochimique plus élevée que celles de l'ensemble des matériaux servant à l'étude. Ainsi, la présence de l'alliage Ti-5553 R.N.T. mis en contact avec une autre nuance d'alliage parmi celles étudiées dans cette étude est susceptible de susciter la dégradation de ces autres alliages métalliques, lesquels peuvent être

des aciers inoxydables ou bien des laitons. L'alliage Ti-5553 R.N.T. a une valeur de potentiel électrochimique proche de l'acier inoxydable 316L (d.d.p.=145mV). Il est ainsi envisageable de mettre en contact ces deux matériaux métalliques au sein du winch en prenant toutefois quelques précautions de façon à éviter la continuité électrique entre ces deux alliages.

L'alliage Ti-21S T.R. a une valeur de potentiel électrochimique proche de celles des laitons CuZn40Pb2 et CuZn38Pb3 et des aciers inoxydables 17.4PH et 316L de par leurs faibles valeurs de différences de potentiel. De même que pour l'alliage Ti-5553 R.N.T., l'alliage Ti-21S T.R. peut être mis en contact avec ces autres alliages.

Par ailleurs, les rapports de surface sont importants pour la cinétique de la corrosion galvanique. En effet, si l'anode a une surface plus faible que celle de la cathode alors l'anode aura une cinétique de dissolution plus élevée que si les surfaces étaient identiques. Les moyens permettant de limiter l'existence de phénomènes de corrosion par couplage galvanique entre deux métaux ont été définis dans la partie 1.2. de ce chapitre.

Autre que le couplage galvanique des métaux, le comportement électrochimique adopté par un alliage de titane lorsqu'il est mis en solution a été étudié. Les alliages de titane ont été placés dans l'électrolyte NaCl 3% et dans une solution d'eau de mer naturelle. Ainsi, l'objet de la partie suivante réside sur la caractérisation électrochimique de la surface des alliages de titane étudiés dans un électrolyte défini.

2 Caractérisation électrochimique

Cette seconde partie contient les résultats obtenus lors de mesures électrochimiques effectuées, à l'aide d'un potentiostat, sur les alliages de titane étudiés dans deux électrolytes distincts que sont une solution de chlorure de sodium à 3% et une solution d'eau de mer naturelle.

L'objectif a été d'observer le comportement de la surface des alliages de titane via l'évolution du potentiel libre et l'évolution de la densité de courant lorsque le potentiel appliqué augmente. Lorsqu'une diminution de la densité de courant est observée, suite à une augmentation du potentiel appliqué, le film passif TiO_2 se forme.

Dans un premier temps, le film passif des alliages de titane a été observé via l'application de forts potentiels allant jusqu'à 8V de façon à observer son comportement (partie 2.1. de ce chapitre) dans l'électrolyte NaCl 3%. Ces mesures ont permis de comparer les vitesses de formation des films passifs des différents alliages de titane étudiés au sein d'un environnement salin.

Puis, dans une seconde partie, le potentiel appliqué était relativement faible, jusqu'à 1,4V maximum (partie 2.2. de ce chapitre). Dans cette partie, seuls les alliages de titane aux

caractéristiques mécaniques répondant au cahier des charges du winch (Chapitre III) ont été testés. Ces essais ont été menés au sein des électrolytes salin et marin.

2.1 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V)

Afin de comparer les cinétiques de formation du film passif dans la solution de chlorure de sodium à 3%, une mesure de potentiel libre (1h) suivie d'une mesure de voltammétrie cyclique (10 cycles avec une vitesse de balayage de 50 mV/s) ont été faites.

Les trois nuances d'alliages de titane ont été testées dans l'ensemble des états de traitement thermomécanique présentés au chapitre III. Puis, les surfaces des matériaux ont été observées au microscope optique.

Le potentiel libre d'un métal est le potentiel d'équilibre que prend ce métal lorsqu'il est placé dans un électrolyte, en l'absence de connections électriques à sa surface. Lors de cette mesure, la nature et l'épaisseur du film passif évoluent au cours du temps. Le potentiel libre est un potentiel irréversible. Lorsqu'il y a corrosion, ce potentiel est dit potentiel de corrosion.

La mesure de voltammétrie cyclique consiste à appliquer une différence de potentiel variable au matériau avec une vitesse de balayage définie. La réponse est mesurée en densité de courant, laquelle représente les réactions d'oxydoréduction ayant lieu à la surface du métal. Dans notre étude, cette mesure indique une cinétique de croissance de la couche de passivation des alliages de titane. Les différents traitements thermomécaniques effectués sur chaque alliage de titane sont comparés.

Au bout d'une heure de mesure de potentiel, lorsque le potentiel libre n'est pas stabilisé, cela induit la formation d'oxydes possible lors des premiers cycles de mesure de voltammétrie. La densité de courant est réduite au cours des cycles. Le potentiel libre initial est lié à la surface du matériau (composition chimique locale, rugosité de surface, microstructure). Pour les alliages ayant en surface une couche de passivation, tels que les alliages de titane, la présence d'hétérogénéités de surface physiques et chimiques, la géométrie du matériau ainsi que l'environnement dans lequel ils sont placés, sont souvent à l'origine des phénomènes de corrosion caverneuse ou de corrosion par piqûres [*Contreras*, 2007]. Afin de supprimer un maximum les hétérogénéités de surface, les alliages de titane servant à cette étude sont polis mécaniquement jusqu'au polissage-miroir avec un protocole de polissage défini et identique pour chaque alliage (Chapitre II).

2.1.1 Mesures de potentiel libre

L'ensemble des mesures de potentiel libre pour chaque état des alliages de titane étudiés et placés dans l'électrolyte NaCl 3% se retrouve sur la figure 88. Le tableau 41 donne les valeurs de potentiels libres obtenues à $t=0$ et à $t=1h$, représentées également sous forme de graphique sur la figure 89.

La croissance des valeurs de potentiel observée sur les courbes signifie que la couche de passivation se forme au contact de l'électrolyte [Karthega, 2007]. Une diminution des valeurs de potentiel indique que la couche de passivation est attaquée au contact de l'électrolyte. L'observation de l'alternance entre la baisse de la valeur de potentiel libre et son augmentation peut s'interpréter comme étant respectivement représentative de l'attaque de l'électrolyte et de la résistance de l'alliage face à l'électrolyte. Les variations positives et négatives des valeurs de potentiel libre mesurées indiquent la formation d'un film passif ou l'absence de celui-ci.

Dans l'électrolyte NaCl 3%, l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé est l'alliage qui possède la plus haute valeur de potentiel libre parmi ceux étudiés. Cet alliage a donc un caractère plus oxydant que les autres alliages de titane. L'alliage de titane au caractère le plus réducteur est l'alliage Ti-LCB recristallisé-trempé.

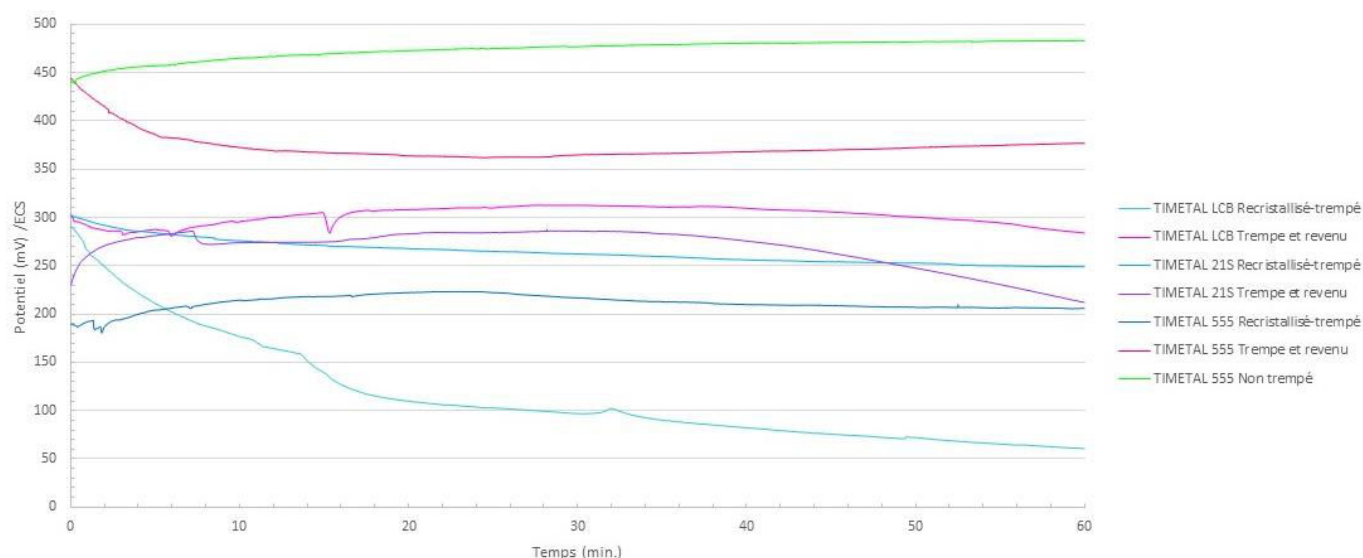


Figure 88. Mesures de potentiel libre des alliages de titane β -métastables étudiés dans NaCl 3%.

| Etat de TTH | Recristallisé-trempé | | | Trempe-revenu | | | Revenu Non trempé |
|-----------------|----------------------|--------|--------|---------------|--------|--------|----------------------|
| Alliages | Ti-LCB | Ti-21S | Ti-55S | Ti-LCB | Ti-21S | Ti-55S | Ti-55S |
| $E_{t=0}$ (mV) | 291,07 | 303,75 | 189,69 | 301,75 | 230,38 | 444,07 | 439,69 |
| $E_{t=1h}$ (mV) | 60,57 | 249,07 | 205,94 | 283,88 | 211,88 | 376,94 | 483,13 |

Tableau 41. Potentiels libres initiaux et finaux des alliages de titane β -métastables étudiés dans NaCl 3%.

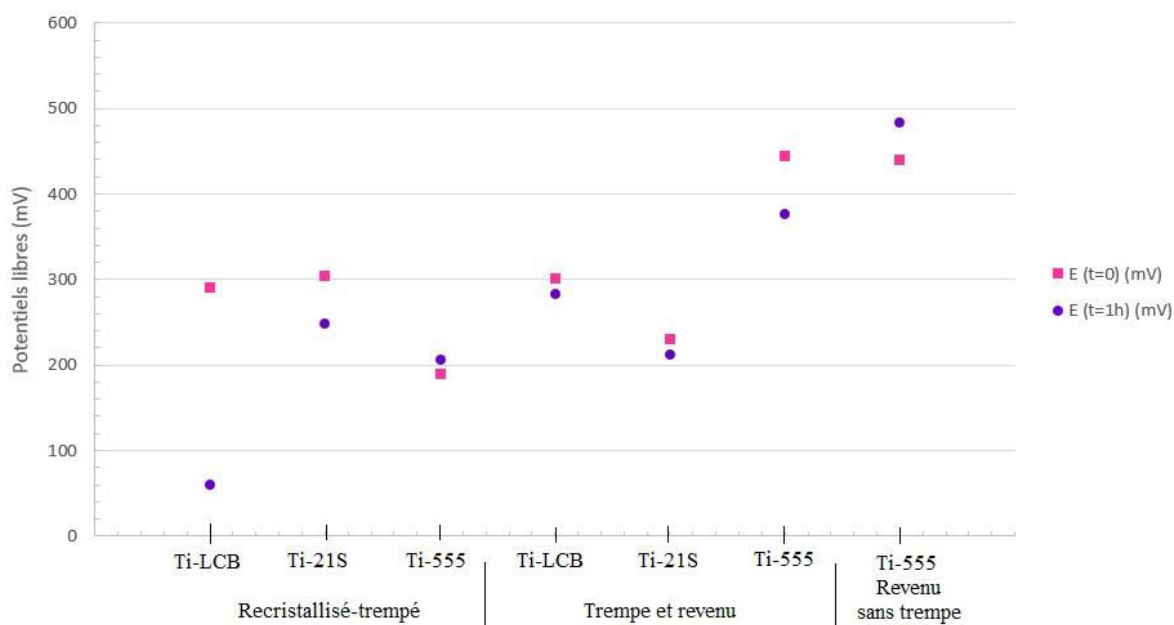


Figure 89. Mesures des potentiels libres initiaux et finaux avant mesure de voltammétrie cyclique étendue à 8V.

2.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique

Pour les états recristallisés-trempés (phase β) des alliages de titane β -métastables étudiés, la courbe de voltammétrie cyclique obtenue dans l'électrolyte NaCl 3% est donnée à la figure 90. La diminution de courant observée au cours des cycles (sens anodique) est représentative de la formation du film passif TiO_2 .

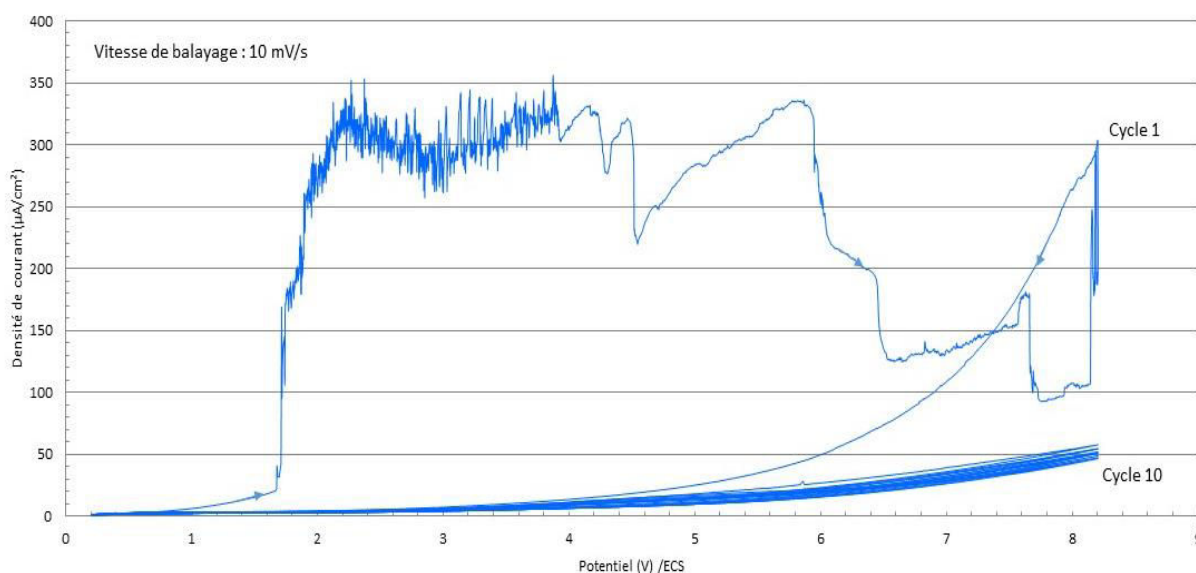


Figure 90. Mesure de voltammétrie cyclique (8V) de l'alliage Ti-5553 recristallisé-trempe dans NaCl 3%.

Des oxydes se forment au cours du premier cycle en allant dans le sens anodique et se réduisent ensuite lorsque le sens de balayage devient cathodique. Pour l'alliage Ti-5553

recristallisé-trempé de la figure 90, la formation d'oxydes apparaît uniquement au cours du premier cycle de voltammétrie. La courbe de voltammétrie cyclique du Ti-LCB recristallisé-trempé montre la formation d'oxydes durant 6 cycles sur 10. Concernant l'alliage Ti-21S recristallisé-trempé, les oxydes formés apparaissent durant les six premiers cycles. Pour les cycles qui suivent, les oxydes ont été réduits, l'alliage de titane β -métastable à l'état recristallisé-trempé est donc en équilibre avec la solution de chlorure de sodium NaCl 3%.

En revanche, pour les alliages de titane β -métastables ayant une microstructure de type $\alpha+\beta$, peu d'oxydes se forment. La figure 91 est représentative des courbes de voltammétrie cyclique obtenues pour ces alliages. Là encore, la densité de courant diminue au fur et à mesure des cycles allant dans la direction anodique, ce qui est représentatif de la formation du film passif TiO_2 .

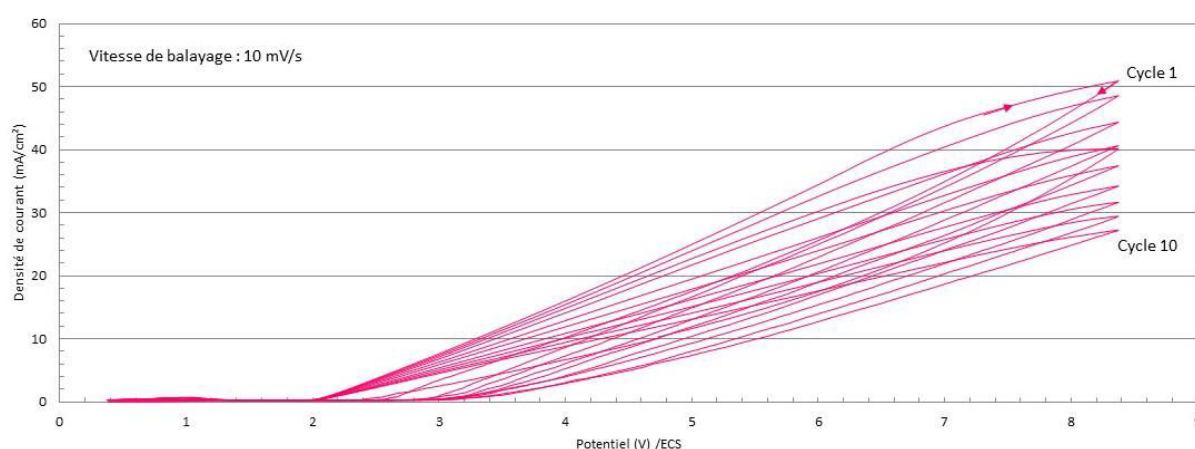


Figure 91. Mesure de voltammétrie cyclique (8V) de l'alliage Ti-5553 trempé-revenu dans NaCl 3%.

Le tableau 42 indique les valeurs de densité de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué (8V).

| Densités de courant maximales | Cycle 1 (mA/cm ²) | Cycle 10 (mA/cm ²) | Différence entre les cycles 1 et 10 (mA/cm ²) |
|------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|
| NaCl 3% | | | |
| Ti-LCB Recristallisé-trempé | 13 | 1 | 12 |
| Ti-LCB Trempé-revenu | 57 | 23 | 34 |
| Ti-21S Recristallisé-trempé | 3 | 0,04 | 2,96 |
| Ti-21S Trempé-revenu | 22 | 15 | 7 |
| Ti-555 Recristallisé-trempé | 0,3 | 0,05 | 0,25 |
| Ti-555 Trempé-revenu | 51 | 27 | 24 |
| Ti-555 Revenu-non trempé | 55 | 41 | 14 |

Tableau 42. Densités de courant maximales aux cycles 1 et 10 au potentiel appliqué de 8V dans NaCl 3%.

La baisse de densité de courant entre les premier et dernier cycles est représentative d'une diminution de la vitesse de corrosion via la croissance du film d'oxydes TiO_2 .

Pour chaque alliage, la présence de la phase α augmente la densité de courant maximale du premier cycle. Ceci peut s'expliquer par un nombre d'interfaces plus grand lorsque les deux

phases sont présentes que lorsque seule la phase β existe. Un nombre d'interfaces α/β important conduit probablement à des courants existants entre les deux phases. Le potentiel de corrosion n'étant pas le même en tout point de la microstructure, cela induit la formation de piles électrochimiques entre les phases et donc l'existence de courants plus importants que lorsqu'il n'y a qu'une phase en présence dans un électrolyte. Lorsque seule la phase β existe, les joints de grains peuvent être le siège d'une corrosion localisée, appelée corrosion intergranulaire, suite à l'existence de différences de potentiel électrochimique entre les grains et les joints de grains.

Les différences de densité de courant calculées représentent la vitesse de formation de la couche de TiO_2 . Ainsi, il semblerait que le film passif de l'alliage de titane Ti-LCB trempé-revenu soit celui qui se forme le plus rapidement. Toutefois, sa valeur de densité de courant au premier cycle étant importante, de la corrosion est visible lors de l'observation de sa surface au microscope optique (tableau 43).

La figure 92 classe les alliages étudiés selon leur vitesse de formation de leur couche de passivation.

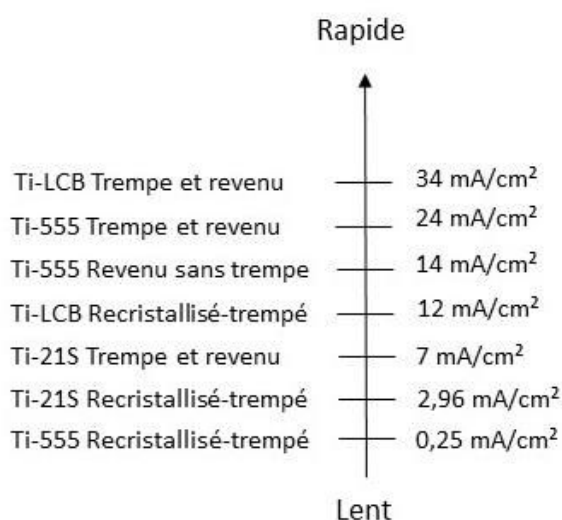


Figure 92. Classement des vitesses de formation du film passif des alliages de titane étudiés dans NaCl 3%.

Pour une même composition chimique, les alliages de titane ayant une microstructure de type $\alpha+\beta$ ont un film passif qui se forme plus rapidement que les alliages constitués uniquement de phase β .

Les alliages de titane étudiés à l'état recristallisé-trempé ont une vitesse de formation du film passif plus faible du fait de la seule présence des joints de grains au sein de la microstructure (absence de phase α et donc d'interfaces α/β). C'est pourquoi un alliage de titane qui a une microstructure monophasée résiste a priori mieux à l'électrolyte que l'alliage qui a une microstructure biphasée. Cependant, une vitesse de formation du film passif TiO_2 élevée n'implique pas une meilleure résistance de l'alliage à la corrosion. En effet, la composition chimique de l'alliage de titane influe plus sur la résistance à la corrosion de l'alliage que sa microstructure. C'est ce qui est observé dans la partie qui suit.

2.1.3 Observation de la surface après essais

Suite aux mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique, la surface des alliages a été observée au microscope optique. Les microscopies sont visibles dans le tableau 43.

Les alliages ayant eu une vitesse de formation du film importante (figure 92) ne sont pas ceux qui résistent le mieux. C'est le cas par exemple de l'alliage Ti-LCB trempé-revenu qui a été fortement attaqué par la solution.

En revanche, la composition chimique a une forte influence sur la résistance aux ions chlorures d'un alliage de titane. En particulier, l'alliage Ti-21S ne s'est pratiquement pas corrodé alors qu'il avait des vitesses de formation de couches d'oxydes assez faibles (figure 92) comparé aux autres alliages lors des mesures de voltammétrie cyclique à fort potentiel appliqué. La composition chimique a donc un rôle essentiel pour la résistance à la corrosion de l'alliage de titane. Certains éléments d'alliages comme le molybdène peuvent inhiber la dissolution anodique des aciers inoxydables [*Landolt*, 2003]. On suppose alors que les 15% de molybdène contenus dans l'alliage Ti-21S inhibent la dissolution anodique de l'alliage. Cela serait une des raisons pour lesquelles l'alliage Ti-21S a un très bon comportement en corrosion. De plus, cet élément chimique diminue la valeur du potentiel de passivation, c'est-à-dire la valeur de potentiel pour lequel le métal passe de l'état actif à l'état passif [*Landolt*, 2003].

Il a été observé que la phase β était plus sensible à la corrosion que la phase α . Ceci est visible notamment sur la micrographie de l'alliage Ti-5553 revenu-non trempé (tableau 43). La corrosion est principalement localisée au niveau des interfaces α/β et des joints de grains pour les trois alliages de titane étudiés.

Malgré des densités de courant élevées en sa présence, la phase α accélère la croissance du film d'oxydes des alliages de titane β -métastables lorsqu'ils sont placés dans un électrolyte contenant des ions chlorures (figure 92).

Cependant, la présence des deux phases conduit à une corrosion plus importante liée aux nombreuses interfaces α/β présentes que suscite un alliage biphasé, la corrosion se localisant préférentiellement aux interfaces.

Il est cependant intéressant de noter que les micrographies du tableau 43 font suite à des mesures de voltammétries cycliques poussées (jusqu'à un potentiel de 8V appliqué). C'est pourquoi de la corrosion a été observée. Cela a permis notamment d'observer l'influence de la composition chimique de l'alliage sur sa tenue en corrosion, laquelle s'avère essentielle. Ainsi, l'alliage de titane le plus fiable concernant sa tenue en corrosion dans un environnement salin est l'alliage Ti-21S, puis vient l'alliage Ti-5553. Quant à l'alliage Ti-LCB, son emploi pour notre application n'est pas souhaité.

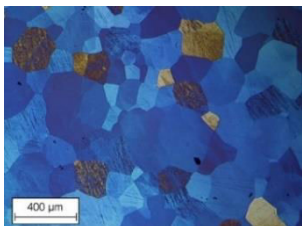
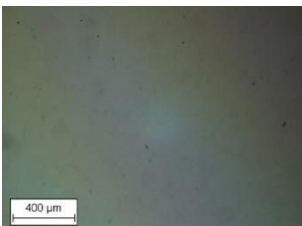
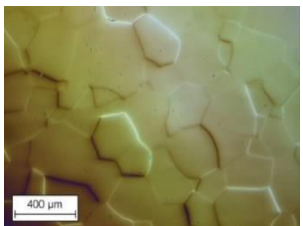
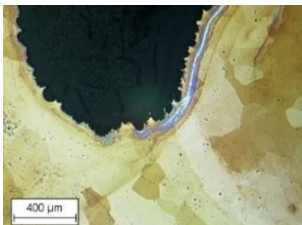
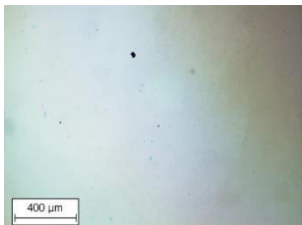
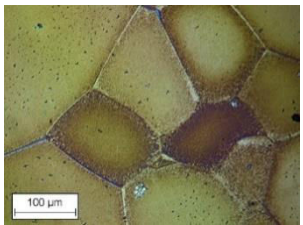
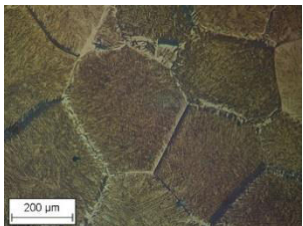
| | TIMETAL LCB | TIMETAL 21S | TIMETAL 555 |
|-----------------------------|---|--|---|
| Recristallisé-trempé |  Gx5 |  Gx5 |  Gx5 |
| Observation et exploitation | Corrosion localisée due à la composition chimique du matériau. Couleurs différentes selon les grains dues à des orientations cristallographiques des grains différentes. | Pas de corrosion généralisée observée grâce à la composition chimique de l'alliage. Apparition légère des joints de grains. | Apparition des joints de grains mais aucun défaut local n'est observé (absence de cavité). |
| Trempé-revenu |  Gx5 |  Gx5 |  Gx20 |
| Observation et exploitation | Dégradation localisée de la surface probablement due à la répartition des éléments d'alliages hétérogène. | Pas de corrosion généralisée observée. Joints de grains moins visibles que pour l'état recristallisé-trempé. | Attaque au niveau des joints de grains et au cœur des grains. Corrosion localisée en particulier au niveau des interfaces α/β . |
| Revenu-non trempé | | |  Gx10 |
| Observation et exploitation | | | Attaque préférentielle au niveau des joints de grains β . |

Tableau 43. Observation des surfaces après mesures électrochimiques (OCP et voltammétrie cyclique).

Suite à ces essais, nous avons décidé d'affiner les mesures en augmentant le temps de mesure de potentiel libre et en réduisant le maximum de potentiel appliqué lors de la mesure de voltammétrie cyclique.

2.2 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V)

L'alliage Ti-LCB n'a pas été testé avec ce programme car cet alliage n'est plus commercialisé et ses caractéristiques mécaniques ne nous permettent pas de l'employer pour notre application (vu au chapitre III). Les mesures de cette partie 2.2. ont donc été effectuées sur les alliages Ti-21S (R.T. et T.R.) et Ti-5553 (R.T., T.R. et R.N.T.). Les mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique de ce programme ont été faites dans deux électrolytes que sont une solution de chlorure de sodium à 3% (pH=7,68) et l'eau de mer (pH=7,92).

La figure 93 contient les valeurs issues des mesures de rugosités de surface (R_a , R_q) qui ont été faites pour chaque échantillon avant essai de corrosion.

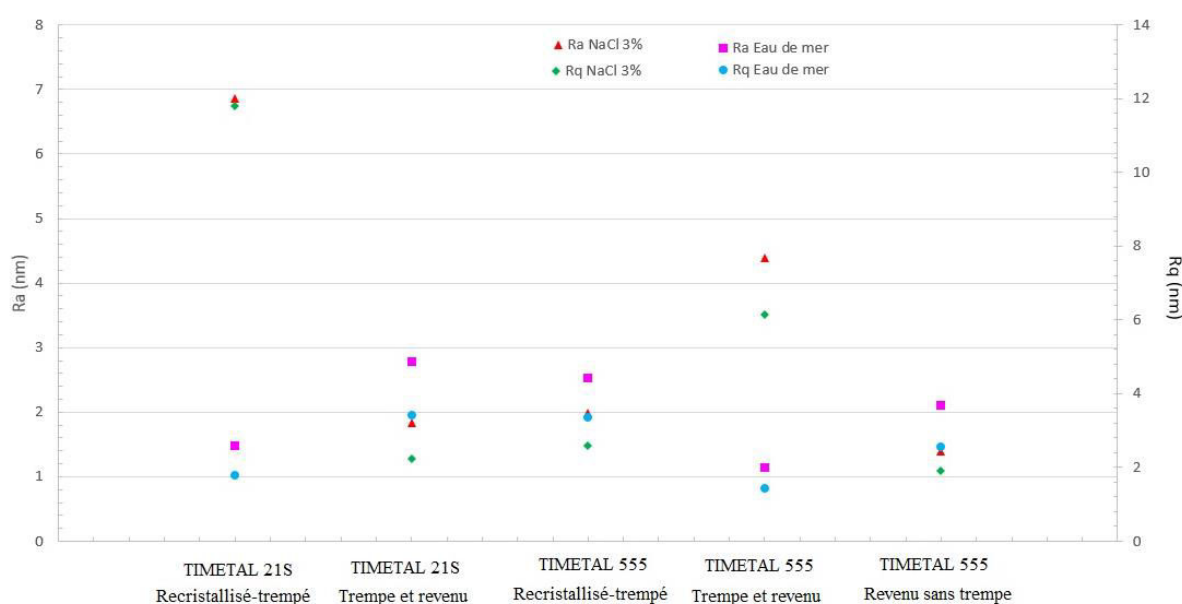


Figure 93. Rugosités de surface des échantillons avant essais de corrosion.

Les rugosités obtenues sont inférieures à 10nm. La plupart des rugosités sont comprises entre 1nm et 3nm, ce qui est de l'ordre de la limite de résolution du profilomètre. Ainsi, les hétérogénéités supposées de surface sont considérées comme négligeables dans nos mesures.

2.2.1 Mesures de potentiels libres

Les résultats des mesures de potentiel libres effectuées dans les électrolytes NaCl 3% et eau de mer apparaissent respectivement dans les figures 94 et 95. Le tableau 44 rassemble les valeurs de potentiel libre obtenues au bout de 49 heures de mesure.

L'interprétation des baisse et augmentation de la valeur de potentiel libre est identique à celle décrite précédemment dans la partie 2.1.

Dans la solution de chlorure de sodium à 3%, l'alliage Ti-21S est nettement plus résistant à l'électrolyte à l'état trempé-revenu qu'à l'état recristallisé-trempé. En revanche, dans l'eau de mer, l'état recristallisé-trempé de l'alliage Ti-21S résiste mieux à l'électrolyte que l'état trempé-revenu dans les premières heures d'essais. Au-delà de 900 minutes d'essais, quel que soit l'état de traitement thermique de cet alliage, les valeurs des potentiels libres sont proches avec toutefois un meilleur comportement noté pour l'état trempé-revenu.

Dans l'eau de mer, l'alliage Ti-5553 trempé-revenu ($\alpha+\beta$) a des valeurs de potentiels libres plus faibles qu'à l'état recristallisé-trempé (β). Ce phénomène est inversé dans la solution NaCl 3%. Ainsi, il est supposé que la phase α soit sensible à certains ions présents dans l'eau de mer en dehors des ions chlorures face auxquels la phase α semble mieux résister. Les valeurs des potentiels libres de l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé sont supérieures aux valeurs des potentiels libres des autres alliages. Dans la solution de chlorure de sodium à 3%, l'alliage Ti-5553 trempé-revenu possède les plus hautes valeurs de potentiels.

Les alliages de titane aux plus hautes valeurs de potentiels libres ont un caractère oxydant comparé aux autres alliages.

Au bout des 49 heures d'essai, les alliages de titane ont une valeur de potentiel libre supérieure lorsqu'ils sont placés dans l'eau de mer que lorsqu'ils sont placés dans la solution NaCl 3%, exception faite pour l'alliage Ti-5553 T.R. Cela signifie que le film passif de cet alliage Ti-5553 trempé-revenu est moins résistant à l'eau de mer qu'au chlorure de sodium.

Les valeurs des potentiels libres que prend le matériau métallique diffèrent selon l'électrolyte, l'état de surface du matériau initial, la microstructure et la composition chimique des alliages. Afin d'éviter les phénomènes de corrosion, le choix de l'alliage à employer doit avoir une valeur de potentiel libre la plus élevée possible tout en ayant une différence de potentiel avec les autres en alliages mis en contact qui soit la plus faible possible (Cf. Partie 1 de ce chapitre).

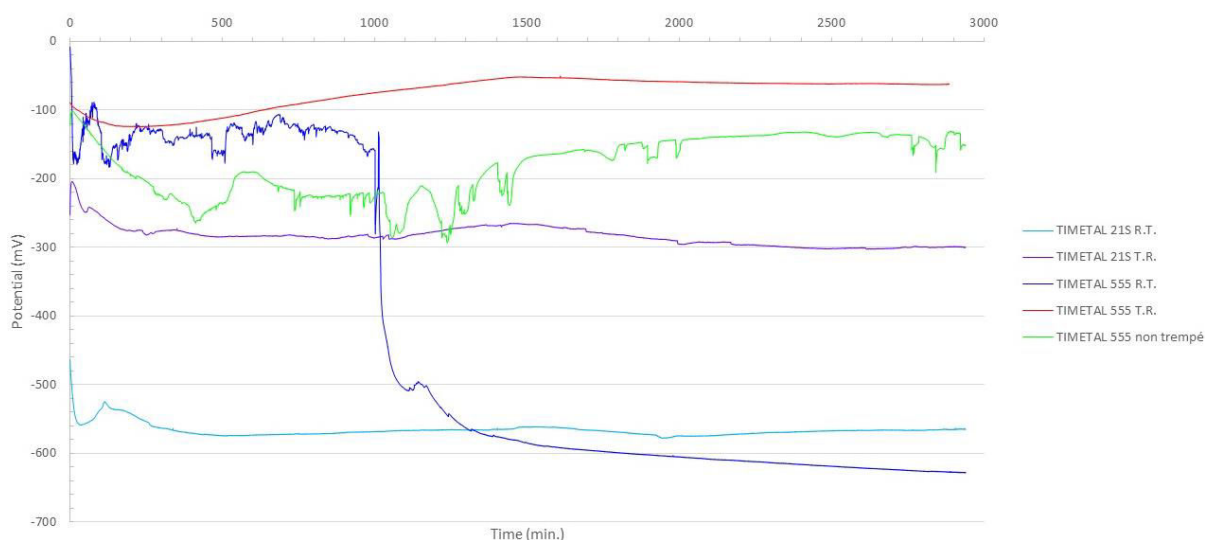


Figure 94. Mesures de potentiels libres dans NaCl 3% avant mesure de voltammétrie cyclique.

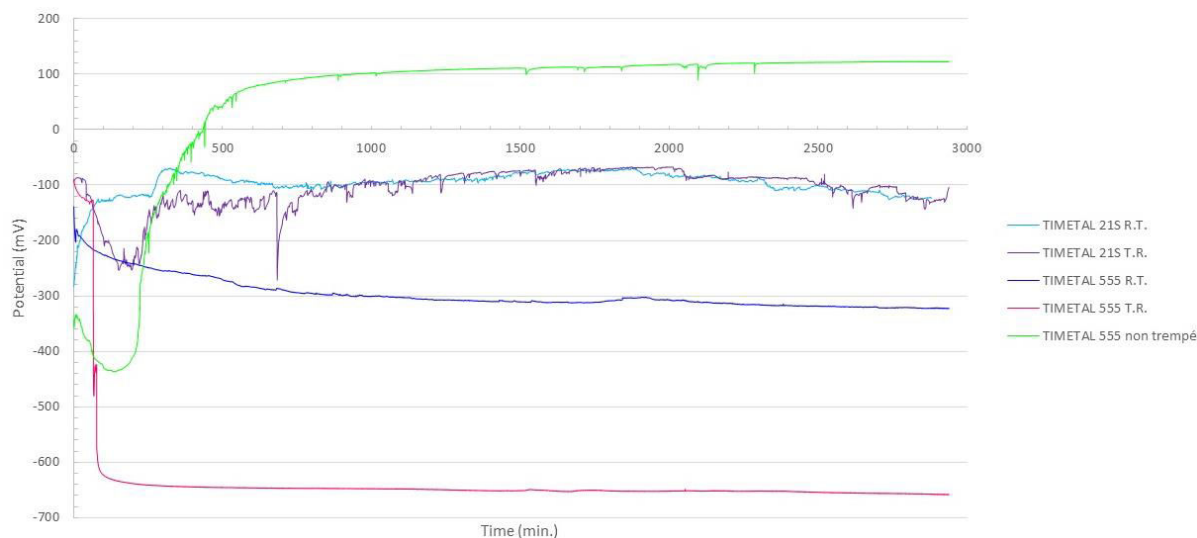


Figure 95. Mesures de potentiels libres dans l'eau de mer avant mesure de voltammétrie cyclique.

| Potentiels OCP (mV) à t=49h | NaCl 3% | Eau de mer |
|------------------------------------|---------|------------|
| Ti-21S recristallisé-trempé | -565 | -124 |
| Ti-21S trempé et revenu | -300 | -104 |
| Ti-555 recristallisé-trempé | -628 | -322 |
| Ti-555 trempé et revenu | -62 | -658 |
| Ti-555 revenu sans trempé | -151 | 123 |

Tableau 44. Potentiels libres des alliages de titane à 49 heures d'essais dans les électrolytes NaCl 3% et eau de mer.

2.2.2 Mesure de voltammétrie cyclique

Une mesure de voltammétrie cyclique a été effectuée à l'issue des mesures de potentiels libres présentées précédemment. La vitesse de balayage lors des mesures est de 1mV/s. La mesure commence dans la direction cathodique puis change de direction en allant dans le sens anodique. Pour chaque alliage, dix cycles de voltammétrie ont été effectués.

La figure 96 est représentative des courbes de voltammétrie obtenues pour chaque alliage de titane β -métastable étudié dans les deux électrolytes. Lors du premier cycle apparaît la formation d'oxydes. Lorsque le sens de balayage s'inverse, ces oxydes formés sont fortement réduits. Au fur et à mesure que les cycles se font (dans le sens anodique), la valeur de densité de courant maximale obtenue au potentiel appliqué le plus élevé, diminue.

A l'issue des cycles de mesure de voltammétrie, le fait que la densité de courant soit fortement amoindrie signifie que l'alliage s'est quasi-stabilisé, la couche de passivation s'est épaissie et est devenue stable [Tamilselvi, 2006A]. La formation de cette couche de passivation stable en surface du matériau est due à l'interaction des ions en solution avec la surface du

matériau [Tamilselvi, 2006B]. L'augmentation des valeurs de densité de courant avec le potentiel est supposée être due à la finesse de la couche de passivation [Karthega, 2007].

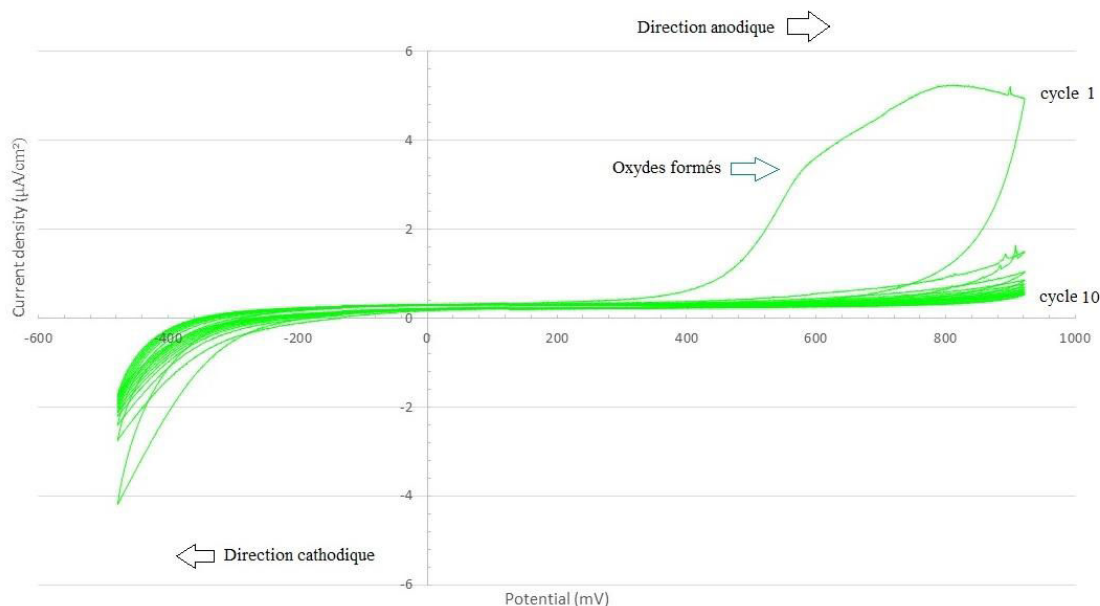


Figure 96. Voltammétrie cyclique du TIMETAL 555 revenu sans trempe dans l'eau de mer naturelle.

Ces mesures ont été réalisées à partir de la valeur du potentiel libre obtenue lors de la mesure précédente. Bien que l'intervalle de potentiels appliqués soit fixé dans les paramètres d'essais, il varie donc selon le potentiel libre initial de l'alliage. Les tableaux 45 et 46 rassemblent les valeurs de densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 dans les deux électrolytes. Le potentiel maximal appliqué et la différence de densité de courant entre les premiers et derniers cycles apparaissent également dans les tableaux 45 et 46.

Les calculs de différences de densité de courant nous indiquent la cinétique du processus de formation de la couche de passivation pour un potentiel appliqué. Plus cette différence est importante, plus la couche de passivation se forme rapidement. Comme le maximum de potentiel appliqué est différent selon l'alliage, les cinétiques de formation du film passif ne sont pas comparables.

| NaCl 3% Densités de courant maximales | Cycle 1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Cycle 10 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Différence entre les cycles 1 et 10 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Potentiel maximal appliqué (mV) |
|--|--|---|--|------------------------------------|
| Ti-21S Recristallisé-trempé | 15,81 | 14,39 | 1,42 | 135 |
| Ti-21S Trempe et revenu | 2,65 | 2,61 | 0,04 | 400 |
| Ti-555 Recristallisé-trempé | 205,78 | 205,78 | 0 | 72 |
| Ti-555 Trempe et revenu | 0,29 | 0,24 | 0,05 | 640 |
| Ti-555 Revenu sans trempe | 0,46 | 0,26 | 0,2 | 550 |

Tableau 45. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans NaCl 3%.

| Eau de mer Densités de courant maximales | Cycle 1 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Cycle 10 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Différence entre les cycles 1 et 10 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) | Potentiel maximal appliqué (mV) |
|---|--|---|--|------------------------------------|
| Ti-21S Recristallisé-trempé | 0,38 | 0,29 | 0,09 | 575 |
| Ti-21S Trempe et revenu | 0,51 | 0,31 | 0,3 | 595 |
| Ti-555 Recristallisé-trempé | 0,3 | 0,28 | 0,02 | 475 |
| Ti-555 Trempe et revenu | 1272,19 | 1220,94 | 51,25 | 142 |
| Ti-555 Revenu sans trempe | 4,87 | 0,54 | 4,33 | 921 |

Tableau 46. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans l'eau de mer naturelle.

Lors de la mesure de potentiel libre, il a été constaté que l'alliage Ti-5553 à l'état trempé-revenu et placé dans l'eau de mer avait une valeur de potentiel libre particulièrement faible, ce qui laissait supposer une dégradation importante du film passif. La mesure de voltammétrie cyclique a permis de constater que la surface de cet alliage réagit beaucoup avec l'eau de mer puisque la densité de courant est élevée, de l'ordre de $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Des réactions d'oxydo-réduction ont donc lieu.

Cependant, l'alliage Ti-5553 revenu-non trempé placé dans l'eau de mer a également une densité de courant plus importante (avec toutefois une densité de courant plus proche de celle obtenue dans NaCl 3% que pour l'alliage Ti-5553 T.R.). Si l'on suppose que les alliages aux TTH différents ont un état de surface parfaitement identique alors, il est légitime de supposer que la trempe ait une influence sur le comportement électrochimique de cet alliage. Les clichés de diffraction obtenus au MET et visibles dans le chapitre III ont débouché sur le fait que seules les phases α et β étaient présentes au sein des microstructures. La seule différence observée est la taille des précipités de phases α notamment aux joints de grains. Ainsi, il est supposé que l'extrême finesse de la microstructure de l'alliage Ti-5553 trempé-revenu serait néfaste à la tenue en corrosion dans l'eau de mer.

Les résultats obtenus dans cette partie montrent l'influence de l'état de surface, de la composition chimique de l'alliage de titane et de sa microstructure sur le comportement de ces alliages de titane β -métastables dans un électrolyte.

Suite à ces essais, la surface des alliages a été observée au microscope optique et aucune corrosion n'a eu lieu contrairement à ce que l'on avait observé suite aux essais de voltammétrie cyclique à fort potentiel appliqué.

2.3 Synthèse des résultats des mesures électrochimiques

Les mesures de potentiel libre ont permis d'observer un changement de comportement en corrosion du film passif des alliages de titane placés dans un électrolyte. L'alliage de titane ayant tendance à avoir la valeur de potentiel libre la plus élevée dans un environnement salin et marin est l'alliage Ti-5553 à l'état de revenu sans trempe. Le potentiel libre est à l'équilibre lorsque les réactions d'oxydation et de réduction sont stabilisées.

Les mesures de voltammétrie cyclique ont permis d'observer le comportement du film passif d'un alliage plongé dans un électrolyte via l'application d'un potentiel et l'observation de la réponse en densité de courant. Pour chaque alliage de titane étudié, la densité de courant diminue au fur et à mesure des cycles, ce qui est représentatif de la formation de la couche d'oxydes. Selon l'alliage, la cinétique de formation du film passif varie dans un électrolyte. Il en a été observé par exemple que les alliages Ti-5553 T.R. et R.N.T. ont des vitesses de formation de la couche d'oxydes plus élevées que celles de l'alliage Ti-21S T.R. Or, après observation des surfaces au microscope, il a été déduit que la cinétique de formation de la couche d'oxydes n'est pas le seul paramètre à prendre en compte pour supposer la plus ou moins bonne résistance à la corrosion saline. Bien que l'alliage Ti-21S n'ait pas la valeur de potentiel libre la plus élevée ni la cinétique de formation du film passif la plus rapide, la non-observation de corrosion sur l'alliage Ti-21S suite aux essais de voltammétrie cyclique à fort potentiel montre que la composition chimique des alliages a un effet primordial pour la résistance à la corrosion saline.

Ces résultats ont donc permis d'observer le comportement de la couche de passivation des alliages de titane en milieux salin et marin et d'observer notamment les différences de résultats obtenus selon la composition chimique, l'état de surface et la microstructure des alliages de titane. Cependant, les alliages de titane étudiés sont susceptibles d'être utilisés dans le winch innovant, la prise en compte des valeurs de d.d.p. entre les matériaux et des moyens de protection contre la corrosion est donc inévitable.

Synthèse et conclusion

Les différences de potentiel mesurées entre divers matériaux dans trois électrolytes aux pH différents montrent l'incompatibilité des alliages de titane en contact avec les alliages d'aluminium. Cela s'explique notamment par un potentiel de dissolution électrochimique plus électro négatif pour les alliages d'aluminium que pour les alliages de titane. Ainsi, dans ce cas, les alliages d'aluminium seront fortement dégradés dès lors qu'ils sont mis au contact des alliages de titane. Le phénomène de corrosion galvanique entre en jeu ici.

Dans l'électrolyte NaCl 3%, l'alliage de titane ayant la valeur de potentiel électrochimique la plus haute est l'alliage Ti-5553 à l'état de revenu sans trempe. Cependant, afin d'éviter la dégradation de cet alliage, la différence de potentiel électrochimique entre cet alliage et un autre doit être minimale.

Quels que soient les électrolytes dans lesquels des matériaux métalliques sont mis en contact, la corrosion galvanique existe en cas d'hétérogénéité entre les alliages et en présence d'un électrolyte. L'emploi de deux alliages hétérogènes mis en contact est autorisé dès lors que la différence de potentiel électrochimique entre ces alliages n'excède pas 200 mV d'une part, et, que des précautions afin d'éviter la continuité électrique entre les métaux sont prises en compte également.

Au cours de ce chapitre, les alliages de titane ont été également caractérisés électrochimiquement.

Le premier programme de mesures en corrosion électrochimique est constitué d'une mesure de potentiel libre suivi d'une mesure en voltammétrie cyclique. A l'issue de ces mesures, les matériaux ne se sont pas corrodés. Lors de la mesure de potentiel libre, une élévation de sa valeur au cours du temps est représentative de la croissance du film d'oxyde. Lorsque le potentiel libre est stabilisé, l'alliage de titane résiste bien à la corrosion provoquée par l'électrolyte. En revanche, lorsque la valeur de potentiel libre chute, cela représente une attaque de la surface de l'alliage par l'électrolyte. Le potentiel libre est à l'équilibre lorsque les réactions d'oxydation et de réduction sont stabilisées. Les courbes obtenues en voltammétrie cyclique sont différentes de celles obtenues dans certains articles sur la corrosion des alliages Ti-Mo [*Oliveira*, 2007 ; *Oliveira*, 2008]. Une diminution de la densité de courant au cours des cycles représente une diminution de la vitesse de corrosion. Pour chaque alliage de titane β -métastable étudié, une microstructure biphasée augmente la valeur de densité de courant maximale du premier cycle, ce qui est probablement dû à un grand nombre d'interfaces existantes entre les deux phases, ce qui n'est pas le cas pour une microstructure monophasée β où les seules interfaces existantes sont les joints de grains. Les interfaces α/β conduisent à l'existence de courants entre les deux phases.

Suite à des essais de voltammétrie cyclique avec un potentiel appliqué jusqu'à 8V, la surface des alliages de titane étudiés a été observée. Il en a découlé qu'un alliage de titane à la

microstructure biphasée montre de la corrosion localisée aux interfaces α/β et aux joints de grains avec une attaque préférentielle de la phase β .

Dans l'article d'Atapour et al. [Atapour, 2010], l'alliage de titane biphasé Ti-6Al-4V présente une attaque préférentielle pour la phase β . Ils font part de l'existence de corrosion galvanique entre la phase α et la phase β . Bien que les compositions chimiques de nos alliages soient différentes de celle de l'alliage biphasé Ti-6Al-4V, les phases α et β ont les mêmes structures cristallographiques : hexagonale pseudo-compacte pour la phase α et cubique centrée pour la phase β . Les compositions chimiques des phases sont différentes (car les éléments d'addition ne sont pas les mêmes), mais nous pouvons supposer l'existence de la corrosion galvanique entre ces deux phases pour nos alliages de titane. Sur les micrographies observées au microscope optique, la phase β (plus « foncée ») est attaquée préférentiellement.

L'alliage de titane qui résiste le mieux à la corrosion saline parmi ceux étudiés au cours de cette thèse est l'alliage TIMETAL 21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si). Cet alliage ne montre pas de corrosion à l'issue des essais contrairement aux autres alliages de titane. Il a été conçu pour sa résistance à la corrosion (par un pourcentage élevé en molybdène). Puis, vient l'alliage TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe) pouvant avoir une faible densité de courant (à l'état recristallisé-trempé), ce qui induit une couche de titane de TiO_2 très résistante à l'électrolyte. Pour cet alliage, il a été remarqué notamment l'influence de la microstructure sur la résistance à la corrosion saline. Lorsqu'une trempe est réalisée, la microstructure de l'alliage est fine, le nombre d'interfaces α/β est augmenté, ce qui induit un plus grand nombre de piles électrochimiques entre les deux phases existantes. L'alliage TIMETAL LCB (Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al) est à bannir pour la fabrication de pièces dont l'application est marine. Cet alliage s'est fortement corrodé à l'issue d'une mesure de potentiel libre d'une durée d'une heure suivie d'une mesure en voltammétrie cyclique en appliquant un fort potentiel.

Les essais réalisés montrent l'importance effective de la composition chimique d'un alliage de titane, de sa structure cristallographique et de son état de surface initial. Le choix des alliages pour la fabrication des pièces du winch doit tenir compte des caractéristiques mécaniques des alliages mais également de la différence de potentiel existant entre ces deux alliages.

CHAPITRE V – TRAITEMENT DE SURFACE: NITRURATION GAZEUSE

En vue de protéger les alliages de titane de la corrosion marine mais également de l'usure, du frottement et de l'abrasion, un traitement de surface peut être effectué.

L'alliage de titane le plus récent historiquement a donc été traité thermo-chimiquement via un traitement de nitration gazeuse sous azote. Sa dureté de surface, sa microstructure et sa tenue à la corrosion, à la fois marine et galvanique lors d'un contact avec un autre matériau, sont révélées dans ce chapitre.

Chapitre V – Traitement de surface : Nitruration gazeuse

| | |
|---|-----|
| Introduction..... | 154 |
| 1 Protocole thermomécanique..... | 155 |
| 2 Caractérisation de la microstructure | 156 |
| 2.1 DRX | 156 |
| 2.2 Rugosités de surface..... | 158 |
| 2.3 Microstructure | 159 |
| 3 Caractérisation mécanique : Nanoduretés..... | 161 |
| 4 Etude de la corrosion galvanique..... | 162 |
| 4.1 Electrolyte 0,5 M HNO ₃ (pH=1,33)..... | 163 |
| 4.2 Electrolyte NaCl 3% (pH = 7,68) | 164 |
| 4.3 Electrolyte 5M NaOH (pH=12,22) | 166 |
| 4.4 Synthèse..... | 168 |
| 5 Caractérisation électrochimique..... | 169 |
| 5.1 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V) .. | 169 |
| 5.1.1 Mesure de potentiel libre..... | 169 |
| 5.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 170 |
| 5.1.3 Observation de la surface après essais | 171 |
| 5.2 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V) | 173 |
| 5.2.1 Mesure de potentiel libre..... | 173 |
| 5.2.2 Mesure de voltammétrie cyclique | 174 |
| Synthèse et conclusion | 177 |

Introduction

Il est souvent nécessaire de réaliser un traitement de surface sur les alliages de titane de façon à améliorer leur comportement en frottement [Mohan, 2013B]. Au sein du winch, les pièces susceptibles d'être fabriquées en alliage de titane sont pour la plupart des pièces de structures telles que des engrenages.

Au cours de cette thèse, le traitement thermochimique de nitruration gazeuse sous azote a été sélectionné. Ce traitement augmente la dureté de surface, ce qui permet d'augmenter la résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. Il permet également d'augmenter la résistance à la fatigue suite au développement de contraintes compressives en surface. Deux traitements de nitruration gazeuse ont été effectués sur l'alliage de titane Ti-5553. Cet alliage a été sélectionné parce que c'est un alliage innovant qui a montré de bons comportements à la fois mécaniques (Cf. Chapitre III) et en corrosion (Cf. Chapitre IV) lorsque nous l'avons étudié.

De la nitruration gazeuse a été faite par W. Sha et al. [Sha, 2008] sur l'alliage Ti-21S, à 850°C et 950°C pendant 1h, 3h et 5h. Les analyses qui ont été effectuées sur cet alliage nitruré ont été de la diffraction des rayons X, de l'observation en microscopie optique et des mesures de microduretés. Il n'y a pas eu de mesures électrochimiques réalisées dans leur étude.

Dans la plupart des études faites sur la nitruration, il s'agit pour la plupart de nitruration par plasma et non gazeuse. Aucune étude de nitruration n'a été faite sur l'alliage Ti-5553. Quelques études de nitruration par plasma ont été faites sur l'alliage Ti-21S. Le comportement électrochimique de l'alliage Ti-21S après implantation d'azote par plasma a été étudié par L. Mohan et al. [Mohan, 2013B]. Les mesures de polarisation potentiodynamiques ainsi que les mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique ont montré que l'alliage sans implantation d'azote résistait mieux en corrosion que l'alliage avec implantation ionique d'azote [Mohan, 2013B]. Dans ces essais, L. Mohan et al. en déduisent que la couche de passivation est plus résistante à l'électrolyte (de Hank, pH neutre) que la couche ayant été implantée. L. Mohan et al. tirent à nouveau de leurs essais cette conclusion dans leur article [Mohan, 2013A].

Dans ce chapitre, les processus de traitement de nitruration gazeuse seront décrits. Puis des analyses de diffraction des rayons X, des profils de nanoduretés dans la couche de nitrures et l'épaisseur de la couche de nitrures seront donnés. Des mesures de différences de potentiel entre les alliages nitrurés et d'autres alliages métalliques ont été faites de la même façon qu'au chapitre IV. La dernière partie de ce chapitre contient les résultats obtenus lors des mesures électrochimiques où le comportement en corrosion électrochimique du film passif de l'alliage TIMETAL 555 nitruré sous azote sera mis en avant.

1 Protocole thermomécanique

L'alliage Ti-5553 a été nitruré sous azote de deux façons différentes. Les protocoles de nitruration sont représentés sur les figures 97 et 98. La pression d'azote utilisée est de $0,3P_{\text{atm}}$.

La figure 97 révèle un traitement thermochimique de nitruration gazeuse effectué à une température de 940°C pendant 6 heures sous azote suivi d'un refroidissement lent au sein du four de traitement jusqu'à température ambiante.

La figure 98 représente le second traitement thermochimique effectué sur l'alliage de titane Ti-5553. Ce traitement de nitruration gazeuse sous azote est constitué d'une première étape à une température de 940°C pendant 4h suivie d'un refroidissement lent à 550°C , puis d'un maintien à 550°C pendant une heure suivi d'un refroidissement lent au sein du four jusqu'à température ambiante.

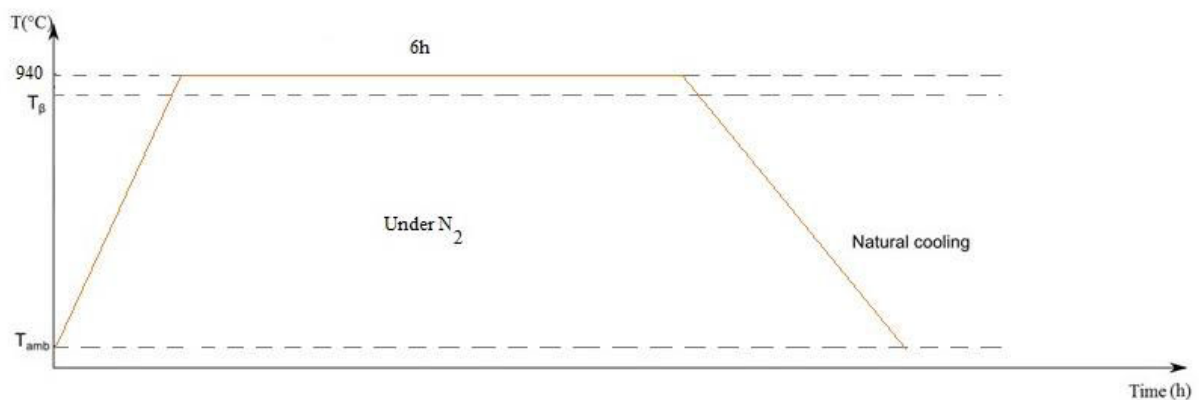


Figure 97. Nitruration gazeuse effectuée sur l'alliage Ti-5553 (référéncé traitement N1).

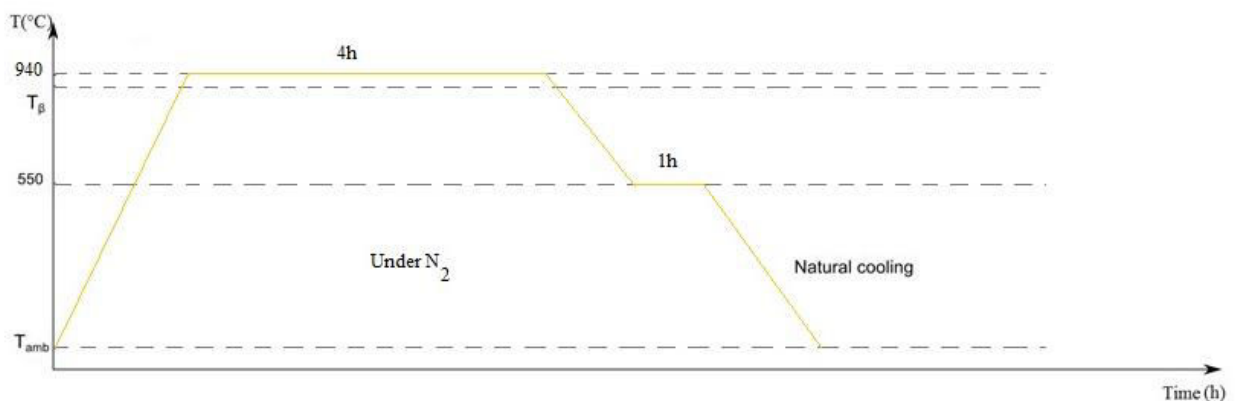


Figure 98. Nitruration gazeuse effectuée sur l'alliage Ti-5553 (référéncé traitement N2).

Le choix des couleurs effectué sur les figures 97 et 98 n'a pas été fait au hasard. Ces couleurs symbolisent l'aspect obtenu lorsque l'alliage de titane Ti-5553 a été nitruré. Le

traitement de nitruration à 940°C/6h donne un aspect orangé à l'alliage. Après un traitement à 940°C pendant 4h suivi d'un maintien à 550°C pendant une heure, l'alliage a une couleur plutôt jaune. La couleur obtenue dépend des températures et temps définis pour la réalisation du traitement thermochimique sur un alliage de titane [*Mohan*, 2013B].

2 Caractérisation de la microstructure

2.1 DRX

Pour chacun des traitements de nitruration gazeuse effectués sur l'alliage Ti-5553, un diffractogramme des rayons X a été réalisé.

Les diffractogrammes obtenus pour l'alliage Ti-5553 nitruré apparaissent sur les figures 99 et 100. La figure 99 est représentative du traitement de nitruration {940°C/6h + refroidissement four} sous N₂. Le diffractogramme du traitement thermochimique {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} sous N₂ apparaît sur la figure 100.

L'indexation des pics de diffraction a été faite avec le logiciel CellRef. Les éléments indexés sont des solutions solides (Ti α (N) ; Ti β (N)) et des nitrures (Ti₂N (ϵ) ; TiN_x (δ)).

Le tableau 47 donne quelques caractéristiques utilisées pour l'indexation des pics des diffractogrammes obtenus.

| | Structure type | Groupe spatial | Paramètres de maille |
|----------------------------------|--|----------------|--|
| Ti α (N) | Hexagonale (Type Mg) | P63/mmc | $a = 2,9503 \text{ \AA}$ $c = 4,6831 \text{ \AA}$ |
| Ti β (N) | Cubique (Type W) | Im3m | $a = 3,3065 \text{ \AA}$ |
| Ti ₂ N (ϵ) | Tétraгонаle (Type anti TiO ₂) | P42/mnm | $a = 4,9428 \text{ \AA}$ $c = 3,0357 \text{ \AA}$ |
| TiN _x (δ) | Cubique (Type NaCl) | Fm3m | $a = 4,2389 \text{ \AA}$ |

Tableau 47. Quelques caractéristiques cristallographiques des nitrures et de deux solutions solides associées.

Le tableau 48 indique les paramètres de maille affinés avec le logiciel CellRef suite à l'indexation des pics de diffraction pour chaque traitement de nitruration sous azote effectué sur l'alliage de titane Ti-5553.

| Paramètres de maille affinés | Ti α (N) | Ti β (N) | Ti ₂ N (ϵ) | TiN _x (δ) |
|------------------------------|--|--------------------------|--|-------------------------------|
| | {940°C/6h + refroidissement four} sous N ₂ | | | |
| | $a = 2,9336 \text{ \AA}$ $c = 4,7083 \text{ \AA}$ | $a = 3,2190 \text{ \AA}$ | $a = 4,9298 \text{ \AA}$ $c = 3,0336 \text{ \AA}$ | $a = 4,2245 \text{ \AA}$ |
| | {940°C/1h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} sous N ₂ | | | |
| | $a = 2,9223 \text{ \AA}$ $c = 4,5871 \text{ \AA}$ | $a = 3,1972 \text{ \AA}$ | $a = 4,9244 \text{ \AA}$ $c = 3,0197 \text{ \AA}$ | $a = 4,2057 \text{ \AA}$ |

Tableau 48. Paramètres de maille affinés de l'alliage TIMETAL 555 nitruré sous azote.

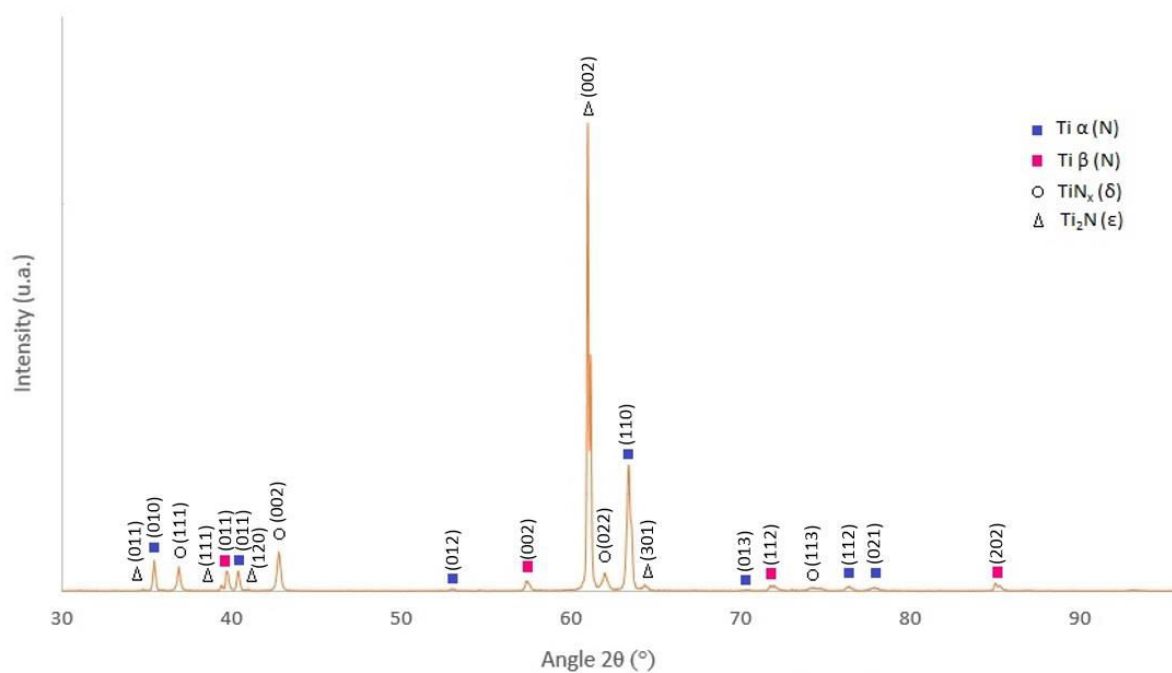


Figure 99. Diffractogramme de l'alliage TIMETAL 555 nitruré à 940°C/6h sous azote.

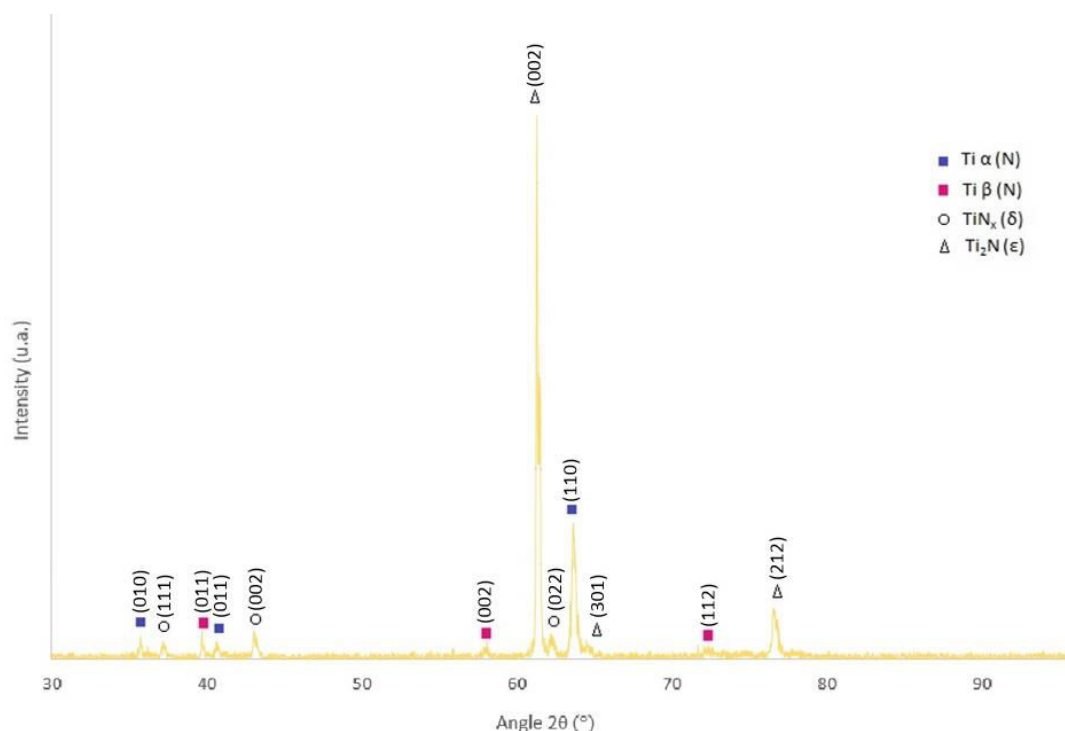


Figure 100. Diffractogramme de l'alliage TIMETAL 555 nitruré à 940°C/4h suivi d'un maintien à 550°C/1h sous azote.

Compte-tenu des diffractogrammes obtenus, la couche de nitrure superficielle est ainsi constituée des deux nitrures stables TiN_x et Ti_2N , ce qui est cohérent avec la littérature pour des températures de traitements inférieures à 1 000°C [Zhecheva, 2006].

2.2 Rugosités de surface

Des mesures de rugosités ont été faites au microscope à force atomique sur une surface de l'échantillon de 83,5μm x 83,5μm avant et après nitruration gazeuse sous azote. Pour chaque traitement thermochimique, les rugosités moyennes sont indiquées dans le tableau 49.

| | Avant nitruration | Après nitruration |
|---|-------------------|-------------------|
| {940°C/6h + refroidissement four} sous N_2 | | |
| Ra | 10,6 nm | 158 nm |
| Rq | 17,9 nm | 201 nm |
| {940°C/1h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} sous N_2 | | |
| Ra | 10,8 nm | 176 nm |
| Rq | 16,1 nm | 223 nm |

Tableau 49. Rugosité avant et après nitruration sous N_2 de l'alliage de titane Ti-5553.

Avant nitruration gazeuse, les alliages ont une rugosité semblable d'une dizaine de nanomètres. Après traitement, les valeurs de rugosités sont augmentées et sont comprises entre 150nm et 200nm. Le deuxième traitement thermochimique augmente la rugosité de surface de façon un peu plus importante que le premier traitement d'environ 20nm.

2.3 Microstructure

Les alliages de titane nitrurés ont été tronçonnés avec une tronçonneuse de précision puis enrobés en coupe et polis jusqu'au polissage miroir. Afin de révéler la microstructure, une attaque chimique a été faite avec le réactif d'attaque constitué de 2,5% HF, 2,5% HNO₃ et de 95% d'eau distillée. Les microstructures ont été observées au microscope électronique à balayage. La couche de nitruration ainsi que la zone de diffusion des nitrures sont mises en évidence. Des analyses de compositions chimiques ont été faites en complément de façon à valider les délimitations des zones de nitrures. Ces analyses ne sont pas présentées dans ce rapport.

Les figures 101 et 102 représentent les microstructures respectives des traitements de nitruration {940°C/6h + refroidissement four} et {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} sous N₂ sur l'alliage Ti-5553. Les nitrures sont indiqués sur ces figures.

Sur la figure 101, l'alliage de titane nitruré a été trop attaqué, c'est pourquoi une zone creuse entre la couche de nitrures mixte (Ti₂N+TiN_x) et la zone de diffusion des nitrures apparaît. Cependant, la couche de nitrures de titane est visible. L'épaisseur de couche mesurée est d'environ 3µm.

Pour le traitement {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} sous N₂, l'épaisseur de couche obtenue est légèrement inférieure à 2µm.

La zone de diffusion des nitrures, permettant l'amélioration de la résistance à la fatigue de l'alliage de titane nitruré, est constituée d'azote dissous et de précipités de nitrures durs.

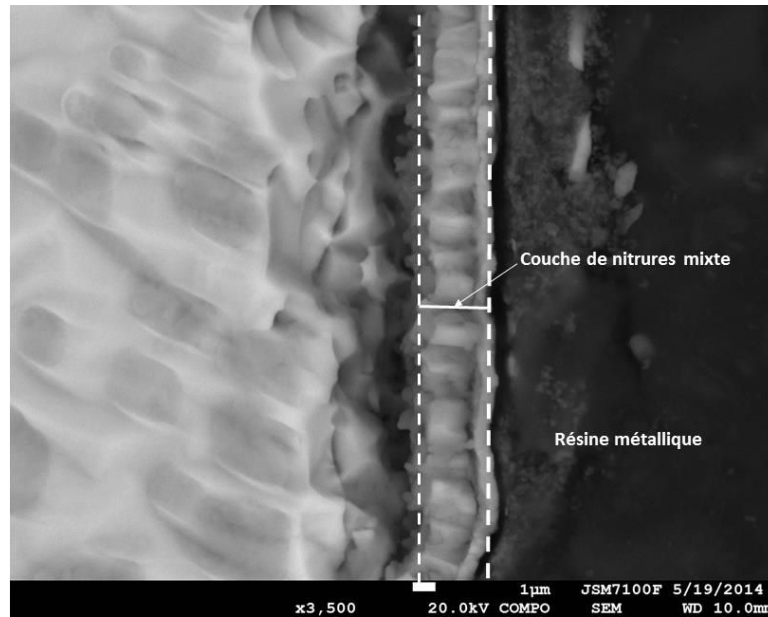


Figure 101. Microstructure de la couche de nitruration, 940°C/6h sous N_2 .

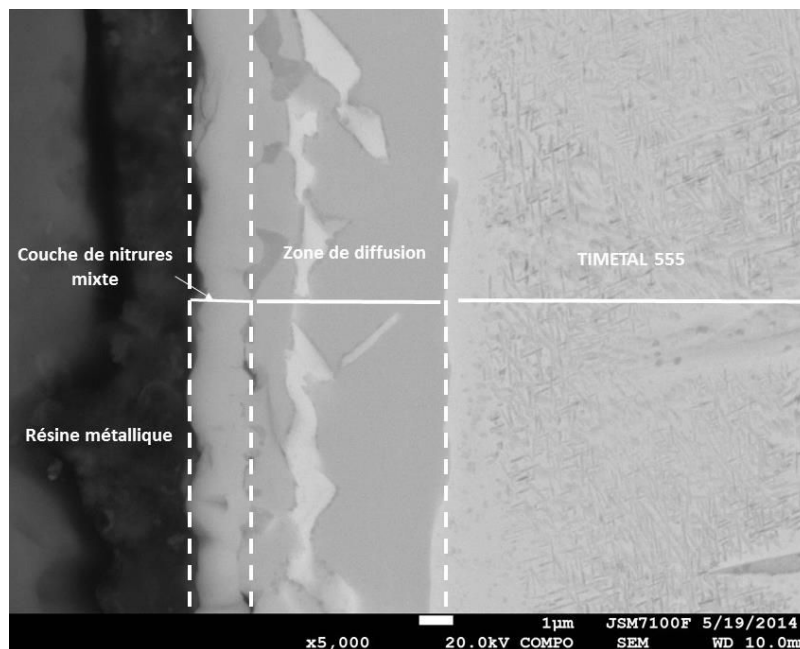


Figure 102. Microstructure de la couche de nitruration, 940°C/4h suivi d'un maintien à 550°C/1h sous N_2 .

Les mesures d'épaisseurs de couche sont confirmées par des essais de nanoduretés effectués à la surface nitrurée jusqu'à atteindre le métal de base Ti-5553 sans nitrures. Ceci fait l'objet de la partie 3 qui suit.

3 Caractérisation mécanique : Nanoduretés

Les essais de nanoduretés ont été réalisés avec une pointe de type Berkovich à l'aide d'une plate-forme de nanoindentation couplée au microscope à force atomique de marque CSM Instruments.

Le diagramme de la figure 103 représente la dureté Vickers en ordonnée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe Berkovich en abscisse. Les deux traitements de nitruration gazeuse réalisés sont comparés à l'alliage de titane Ti-5553 nu.

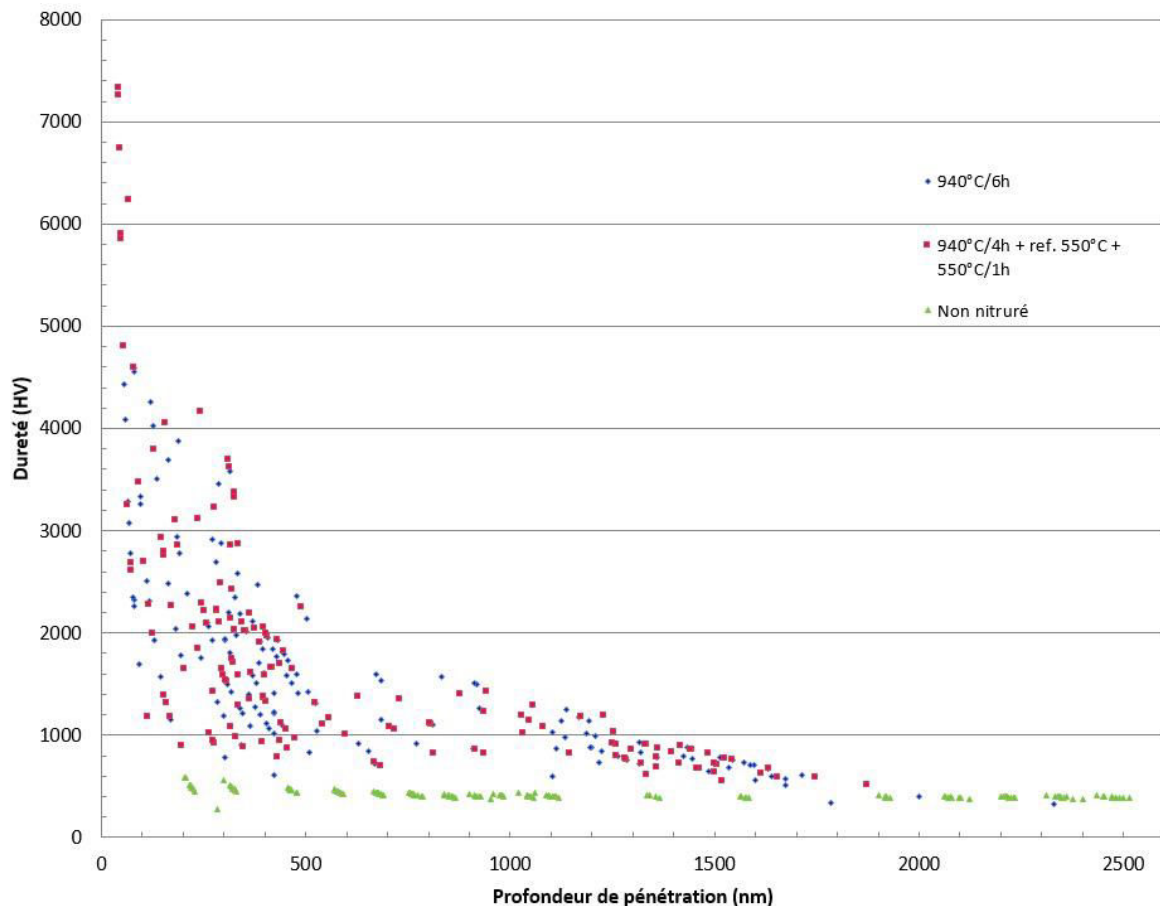


Figure 103. Profils de nanoduretés effectués à la surface des échantillons nitrurés.

L'alliage Ti-5553 non nitruré a une dureté moyenne de 420 HV. Cet alliage a été auparavant mis en solution à 950°C/1h suivi d'une trempe à l'eau, puis laminé avec un taux de laminage de 90%, enrobé et poli jusqu'au polissage miroir.

Les traitements de nitruration qui ont été effectués ($\{940^{\circ}\text{C}/6\text{h} + \text{refroidissement four}\}\text{N}_2$ et $\{940^{\circ}\text{C}/4\text{h} + \text{refroidissement jusqu'à } 550^{\circ}\text{C} + 550^{\circ}\text{C}/1\text{h} + \text{refroidissement four}\}\text{N}_2$) donnent en extrême surface sur l'alliage Ti-5553 une dureté maximale très élevée qui semble atteindre 7000 HV. Cependant, ces valeurs sont surévaluées du fait qu'il existe toujours en nanoindentation un effet de surface relatif à la surface de contact entre la pointe et l'échantillon.

Des travaux récents menés au laboratoire sur le dispositif CSM utilisé avec une pointe Berkovich ont montrés qu'on ne peut s'affranchir de l'effet de surface qu'à partir d'environ 200-250nm de profondeur [Fizanne, 2014]. Ainsi, la dureté réelle est plus proche d'une valeur située vers 3 000 HV, ce qui est en accord avec les valeurs trouvées dans la littérature.

Selon ces mesures de nanoduretés, l'indenteur atteint le métal de base à une profondeur d'environ 1,8µm pour le premier traitement de nitruration et environ 1,9µm pour l'autre traitement de nitruration gazeuse. Ainsi, l'épaisseur de couche serait semblable quel que soit le traitement thermochimique effectué. Ces résultats sont proches de ceux indiqués sur les images de la microstructure obtenues au microscope électronique à balayage. Un écart d'1µm est observable pour le premier traitement. La mesure de l'épaisseur sur les images au microscope électronique à balayage n'est pas très précise, notamment pour le premier traitement puisque la durée de l'attaque chimique a été trop importante. La mesure de nanoduretés est plus fiable pour la mesure de l'épaisseur de couche. Les deux traitements de nitruration gazeuse sur l'alliage Ti-5553 créent une épaisseur de couche similaire, à 100nm près.

4 Etude de la corrosion galvanique

Les essais de corrosion galvanique qui ont été menés ici sont identiques à ceux réalisés dans le chapitre IV. Les mesures de différences de potentiel ont été faites dans les électrolytes d'acide nitrique (pH = 1,33), de chlorure de sodium (pH = 7,68) et d'hydroxyde de sodium (pH = 12,22).

Afin d'avoir une large vision des matériaux, les résultats des mesures de différences de potentiel obtenus au chapitre IV sont ajoutés à ceux obtenus pour les alliages nitrurés.

Les traitements de nitruration nommés N1 et N2 apparaissant dans l'ensemble des figures, de la partie 4 de ce dernier chapitre, correspondent respectivement aux traitements de nitruration sous azote de {940°C/6h + refroidissement four} et {940°C/4h + refroidissement à 550°C+550°C/1h + refroidissement four} (figure 104).

Traitements de nitruration gazeuse de l'alliage Ti-5553

Ti-5553 N1: {940°C/6h + refroidissement four}

Ti-5553 N2: {940°C/4h + refroidissement à 550°C+550°C/1h + refroidissement four}

Figure 104. Traitements thermochimiques de nitruration gazeuse effectués sur l'alliage de titane Ti-5553.

4.1 Electrolyte 0,5 M HNO₃ (pH=1,33)

Les résultats de la figure 105 sont représentés sous forme d'histogramme faisant ressortir les valeurs de différences de potentiel entre divers matériaux métalliques obtenues dans l'acide nitrique au pH=1,33.

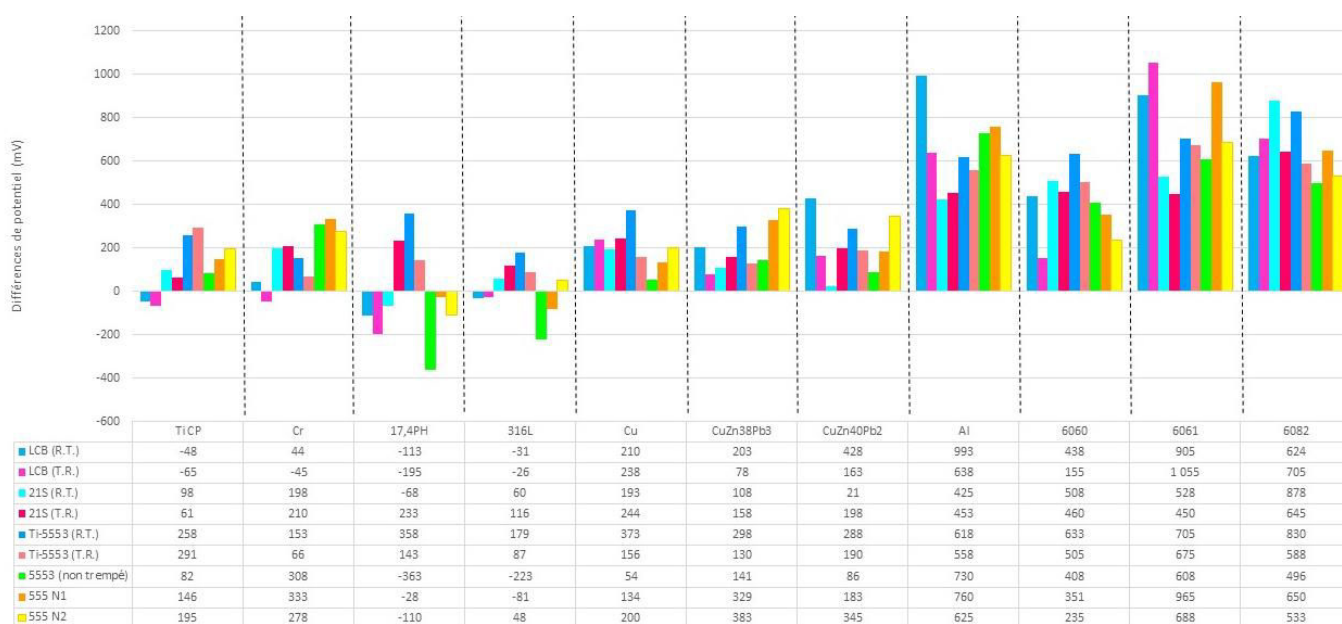


Figure 105. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans l'électrolyte HNO₃ au pH=1,33.

L'alliage de titane TIMETAL 555 nitruré a une valeur de potentiel supérieure à celle des alliages d'aluminium de la série 6000 utilisés pour cette étude. Les différences de valeurs de potentiel mesurées entre les alliages de titane Ti-5553 nitrurés et certains alliages d'aluminium de la série 6000 sont supérieures à 200mV. Certaines d. d. p. peuvent approcher 1V, c'est le cas notamment pour l'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 lorsqu'il est placé, dans l'électrolyte HNO₃, proche de l'alliage d'aluminium de nuance 6061. Les valeurs de d. d. p. étant supérieures à 200 mV, les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 sont incompatibles avec les alliages d'aluminium aux nuances 6060, 6061 et 6082. Si ces alliages sont en contact dans la solution HNO₃, le risque que les alliages d'aluminium de la série 6000 se détériorent par couplage galvanique avec les alliages de titane Ti-5553 nitrurés est important.

Les alliages de titane nitrurés ont des valeurs de différences de potentiel comprises entre 180mV et 390mV avec les laitons au plomb. Leurs valeurs de potentiel sont supérieures à celles de ces laitons. L'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 est compatible avec l'alliage CuZn40Pb2 dans la solution d'acide nitrique à faible pH, en prenant toutefois certaines précautions comme indiquées dans le chapitre IV pour éviter la continuité électrique.

Face aux aciers inoxydables, les différences de potentiel observées avec l'alliage Ti-5553 nitruré sont faibles (entre 28mV et 110mV en valeurs absolues). Dans ce cas, l'existence d'une d. d. p. entre ces matériaux métalliques implique l'existence potentielle de corrosion galvanique entre ces alliages, celle-ci est néanmoins amoindrie de par les faibles valeurs de d. d. p. Les aciers inoxydables ont des valeurs de potentiel supérieures à celles de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré, exception faite pour le traitement de nitruration N2 qui possède une valeur de potentiel plus élevée que celle de l'acier inoxydable 316L. Dans l'électrolyte acide nitrique, les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 sont compatibles avec les aciers inoxydables 17.4 PH et 316L.

La figure 106 reprend les valeurs de d. d. p. de la figure 105 en prenant comme alliages de référence les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2. La figure 106 montre que, dans la solution d'acide nitrique, l'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 est compatible avec les aciers inoxydables 17.4 PH et 316L, ainsi qu'avec le laiton CuZn40Pb2 en prenant les précautions nécessaires afin d'éviter la corrosion galvanique du laiton. L'alliage Ti-5553 nitruré N2 est également compatible avec les aciers inoxydables 17.4 PH et 316L dans cet électrolyte.

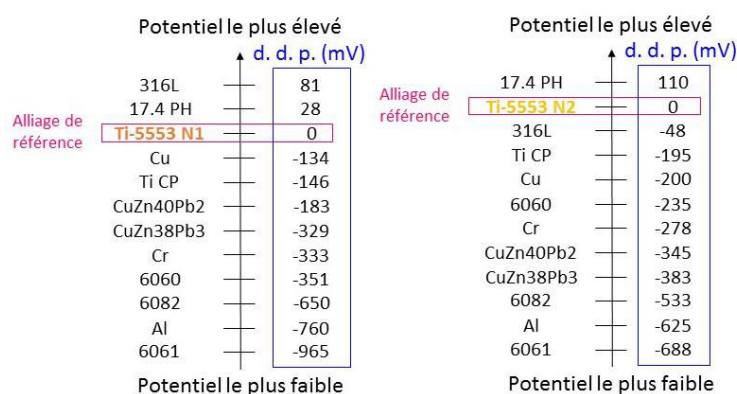


Figure 106. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans HNO₃ (pH=1,33).

4.2 Electrolyte NaCl 3% (pH = 7,68)

La figure 107 représente les valeurs de différences de potentiel obtenues entre différents alliages, dans l'électrolyte NaCl 3% au pH=7,68, sous forme d'histogramme.

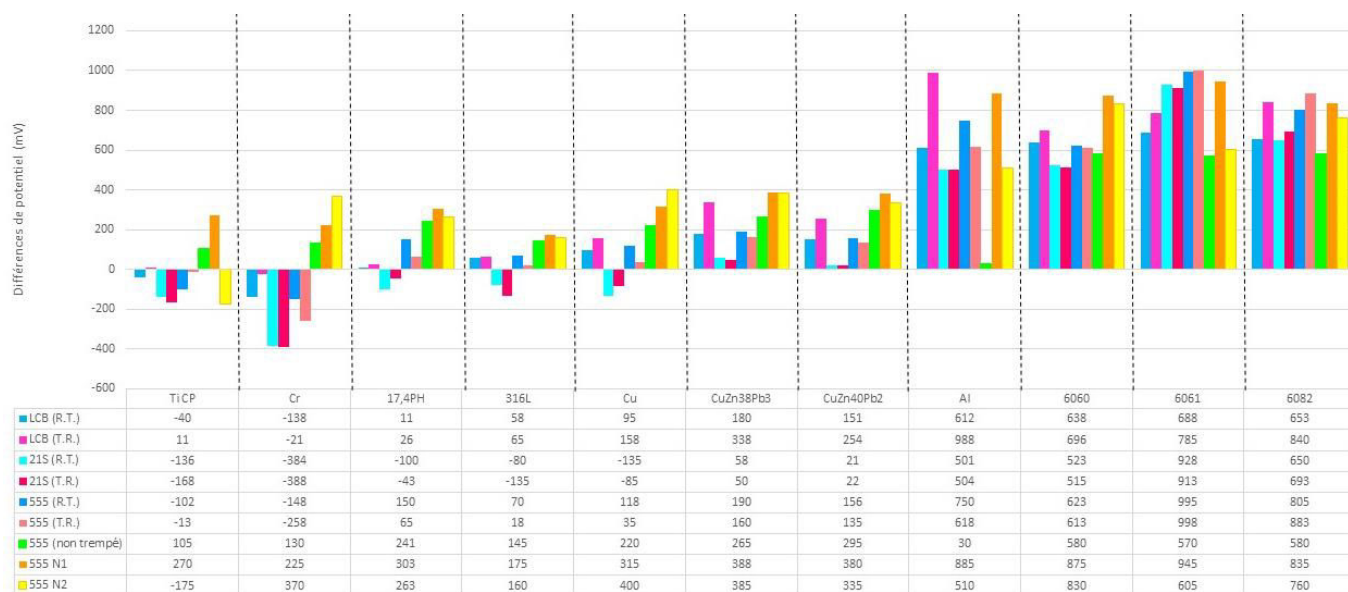


Figure 107. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaCl au pH=7,68.

L'électrolyte NaCl 3% possède une valeur de pH de 7,68 incluse dans la gamme des pH de l'eau de mer (généralement compris entre 7,5 et 8,5). Ainsi, pour une application telle que le winch, c'est à partir de ces résultats que le choix des matériaux métalliques à mettre en contact doit se faire.

Dans cet électrolyte, les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 ont avec les autres matériaux des valeurs de d. d. p. plus importantes que celles obtenues avec l'alliage Ti-5553 à l'état de revenu non trempé, exception faite cependant pour l'alliage Ti-5553 nitruré N2 avec le métal Ti CP.

Les deux traitements de nitruration de l'alliage de titane Ti-5553 font de ces alliages traités des matériaux aux valeurs de potentiel supérieures à celles des aciers inoxydables, des laiton au plomb et des alliages d'aluminium indiqués dans le tableau de la figure 107. Les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 sont compatibles avec l'acier inoxydable 316L puisque les valeurs des d. d. p. associées sont inférieures à 200mV. Une barrière électrique doit cependant être présente afin d'éviter la dégradation notamment de l'acier inoxydable 316L lorsqu'il est en contact avec l'alliage Ti-5553 nitruré. Les valeurs de d. d. p. entre l'alliage de titane nitruré et les alliages d'aluminium de la série 6000 sont supérieures à 500mV, ce qui aboutit sur l'incompatibilité matière entre ces alliages. De même, l'emploi des laiton en contact avec l'alliage de titane Ti-5553 nitruré est à éviter.

La figure 108 montre, bien que limitée, la compatibilité matière entre les alliages de titane Ti-5553 nitrurés et l'acier inoxydable 316L en milieu salin.

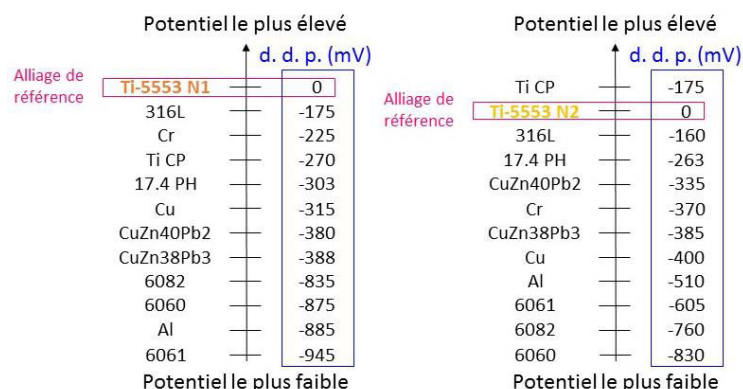


Figure 108. Différences de potentiel entre l'élément chimique aluminium, puis des alliages d'aluminium, et les alliages de titane β -métastables étudiés dans l'électrolyte NaCl3% au pH=7,68.

Afin d'éviter la dégradation accélérée d'un matériau mis en contact avec un alliage de titane nitruré, la différence de potentiel doit être la plus faible possible. Ainsi, bien que l'alliage TIMETAL 555 nitruré ait une valeur de potentiel supérieure à celles des aciers inoxydables, lorsqu'ils sont en contact, l'acier inoxydable aura une durée de vie a priori plus longue qu'un alliage d'aluminium en contact avec cet alliage de titane nitruré.

Toutefois, les dimensions des pièces influent sur la cinétique de corrosion galvanique. Il est donc possible de mettre en contact des alliages incompatibles d'un point de vue valeurs de d. d. p. dès lors que les dimensions des pièces susceptibles de se détériorer rapidement sont suffisantes. D'autres mesures de préventions contre la corrosion galvanique ont été données au cours du chapitre IV. Celles-ci sont toujours valables y compris pour les alliages de titane Ti-5553 nitrurés. Afin d'éviter la corrosion galvanique, l'idéal est d'assembler au sein du winch des pièces fabriquées en un même alliage (composition chimique, traitements thermomécaniques et/ou thermochimiques identiques).

4.3 Electrolyte 5M NaOH (pH=12,22)

Les valeurs de différences de potentiel mesurées dans la solution NaOH au pH=12,22, entre les différents matériaux métalliques étudiés, apparaissent sur la figure 109.

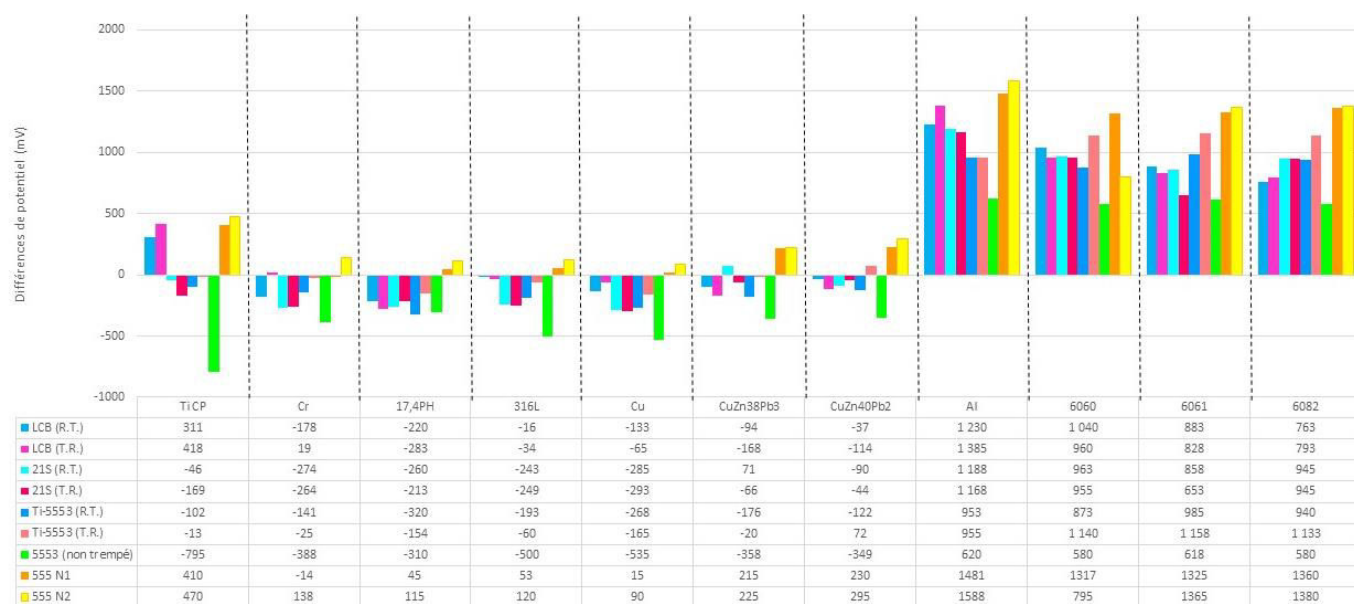


Figure 109. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux métalliques dans la solution NaOH au pH=12,22.

Dans la solution d'hydroxyde de sodium, l'alliage Ti-555 nitruré (N1 et N2) possède des valeurs de potentiel supérieures à celles de l'ensemble des matériaux présents sur la figure 109, exception faite avec l'élément chimique Cr.

Les différences de potentiel entre ces alliages nitrurés et les alliages d'aluminium sont élevées avec des valeurs supérieures à celles obtenues dans les autres électrolytes (dépassement de 1,3V). Comparées aux laitons au plomb, les différences de potentiel sont comprises entre 200mV et 300 mV. Les écarts de potentiel les plus faibles sont lorsque les alliages de titane nitrurés sont en contact avec les aciers inoxydables 17.4 PH et 316L, ils sont alors compatibles dans la solution d'hydroxyde de sodium à la valeur de pH égale à 12,22. L'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 est compatible avec les aciers inoxydables 17,4 PH et 316L. En effet, les différences de potentiel entre ces alliages sont faibles puisque leurs valeurs respectives sont de 45mV et 52,5mV. Bien que les d. d. p. soient un peu plus élevées entre l'alliage de titane Ti-5553 et les aciers inoxydables 17.4 PH et 316L (respectivement 115mV et 120mV), ces alliages sont également compatibles dans la solution d'hydroxyde de sodium.

Quel que soit l'électrolyte, l'alliage de titane Ti-5553 nitruré a une valeur de potentiel élevée comparée à celle de la plupart des autres matériaux utilisés dans cette étude.

La figure 110 représente les séries galvaniques obtenues dans la solution NaOH à la valeur de pH égale à 12,22, en prenant comme alliage de référence, c'est-à-dire à la valeur de potentiel nulle, les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2. La figure 110 montre la compatibilité entre les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 et les aciers inoxydables 316L et 17.4 PH.

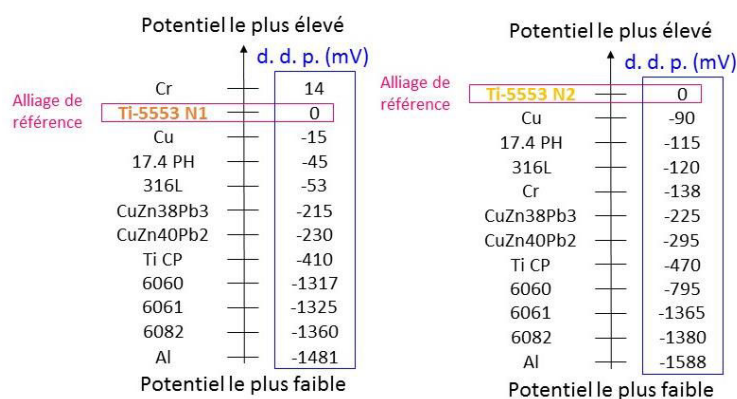


Figure 110. Différences de potentiel entre les alliages de titane étudiés et d'autres matériaux dans la solution NaOH (pH=12,22).

4.4 Synthèse

De façon similaire aux conclusions obtenues au chapitre IV lors des mesures de différences de potentiel entre les alliages de titane et les alliages d'aluminium, les résultats obtenus pour ces mesures avec les alliages de titane Ti-5553 nitrurés N1 et N2 conduisent à la même conclusion : les alliages de titane nitrurés ne sont pas compatibles avec les alliages d'aluminium de la série 6000 quel que soit l'électrolyte employé.

Pour une application telle que le winch, l'alliage de titane Ti-5553 nitruré est compatible avec l'acier inoxydable 316L uniquement. Des mesures de préventions contre la corrosion galvanique ne sont cependant pas négligeables.

Comme indiqué au chapitre IV, un traitement de surface fait partie des mesures de prévention contre cette forme de corrosion. Le traitement de surface de nitruration gazeuse sur l'alliage de titane Ti-5553 ne diminue pas les valeurs de d. d. p. obtenues avec l'acier inoxydable 316L mais, au contraire, les augmente. Ainsi, ce traitement thermochimique effectué sur cet alliage n'améliore pas le comportement de ces alliages mis en contact dans un environnement salin. Pour les autres matériaux métalliques en contact avec l'alliage de titane Ti-5553, la nitruration gazeuse réalisée sur cet alliage de titane a tendance à augmenter la différence de potentiel avec les autres matériaux. Lorsque l'alliage de titane Ti-5553 n'est pas nitruré, la différence de potentiel entre les métaux est plus faible.

Ainsi, bien que le traitement de nitruration gazeuse améliore le comportement mécanique de la surface des alliages de titane, il a tendance à augmenter les valeurs de d. d. p. entre l'alliage de titane β -métastable nitruré et les autres matériaux métalliques utilisés dans cette étude en milieu salin.

La partie 5 de ce chapitre révèle le comportement électrochimique de la couche de nitrures lorsque l'alliage de titane Ti-5553 nitruré est placé seul dans les électrolytes salin et marin.

5 Caractérisation électrochimique

Les alliages nitrurés ont été caractérisés électrochimiquement via des mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique dans les électrolytes NaCl 3% et eau de mer naturelle. Ces mesures sont identiques à celles réalisées sur les alliages de titane ayant subi un traitement thermomécanique spécifique dont les résultats sont exposés dans le chapitre IV.

5.1 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 8V)

5.1.1 Mesure de potentiel libre

La mesure de potentiel libre a été effectuée pour les deux traitements de nitruration gazeuse de l'alliage Ti-5553 pendant une heure dans l'électrolyte NaCl 3%. Les courbes obtenues sont représentées sur la figure 111. Les courbes obtenues sont croissantes durant la mesure, ce qui montre une augmentation de la résistance de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré à la solution NaCl 3%. Au bout d'une heure de mesure, le potentiel est stable pour les deux traitements thermochimiques effectués sur l'alliage de titane Ti-5553.

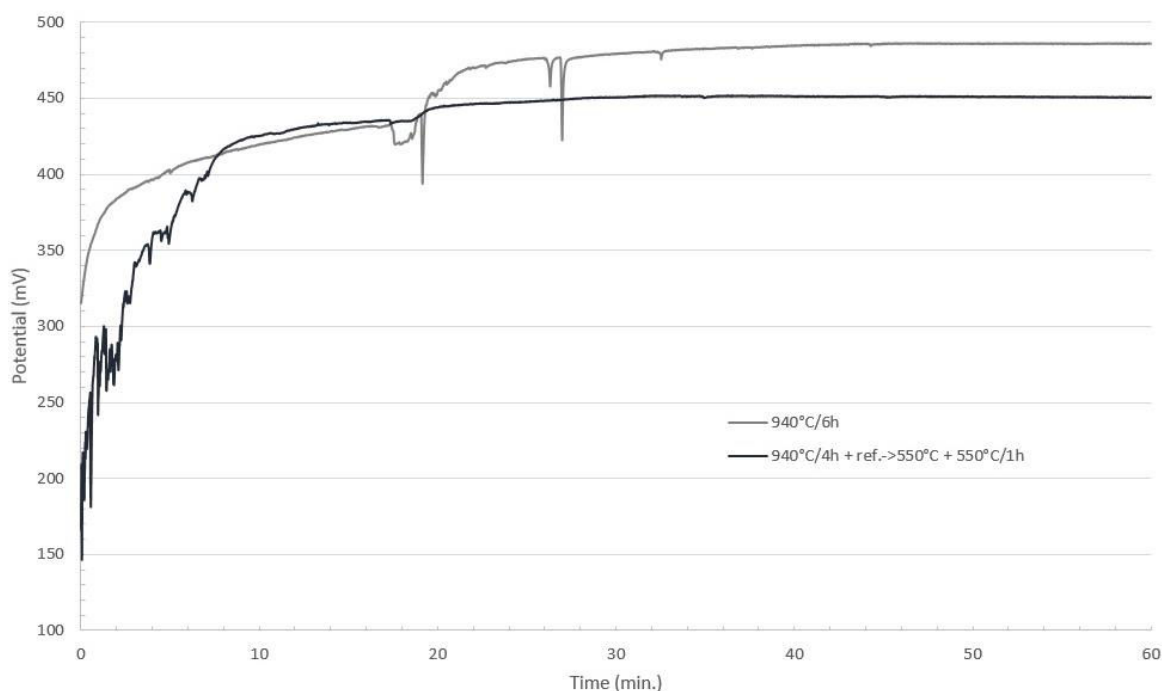


Figure 111. Mesure de potentiel libre dans NaCl 3% de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré.

Les valeurs de potentiel libre obtenues au bout d'une heure de mesure sont indiquées dans le tableau 50.

| NaCl 3% | 940°C/6h | 940°C/4h + ref.->550°C + 550°C/1h |
|-----------------------------------|-----------------|---|
| Potentiel libre (à t = 1h) | 486 mV | 451mV |

Tableau 50. Potentiels OCP des alliages de titane nitrurés dans NaCl 3%.

Les valeurs de potentiel libre obtenues sont proches. Le traitement de nitruration gazeuse de l'alliage de titane Ti-5553 donnant le potentiel libre le plus élevé est celui effectué à 940°C/6h.

5.1.2 Mesure de voltammétrie cyclique

La mesure de voltammétrie cyclique a été faite à une vitesse de balayage de 50mV/s avec un potentiel maximal appliqué de 8V. Les courbes obtenues apparaissent sur la figure 112. Les deux traitements de nitruration montrent un comportement similaire lorsque l'on regarde l'allure des courbes. Cependant, les valeurs de densité de courant sont différentes. Il est observable que l'alliage nitruré à 940°C/6h réagit plus avec la solution de chlorure de sodium à 3% que l'autre alliage nitruré puisque les densités de courant, du cycle 1 au cycle 10, sont plus élevées.

Le tableau 51 indique les valeurs de densité de courant maximale obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué. L'alliage nitruré à 940°C/6h montre une capacité à réduire la densité de courant de manière plus importante que l'alliage nitruré avec l'autre traitement thermochimique.

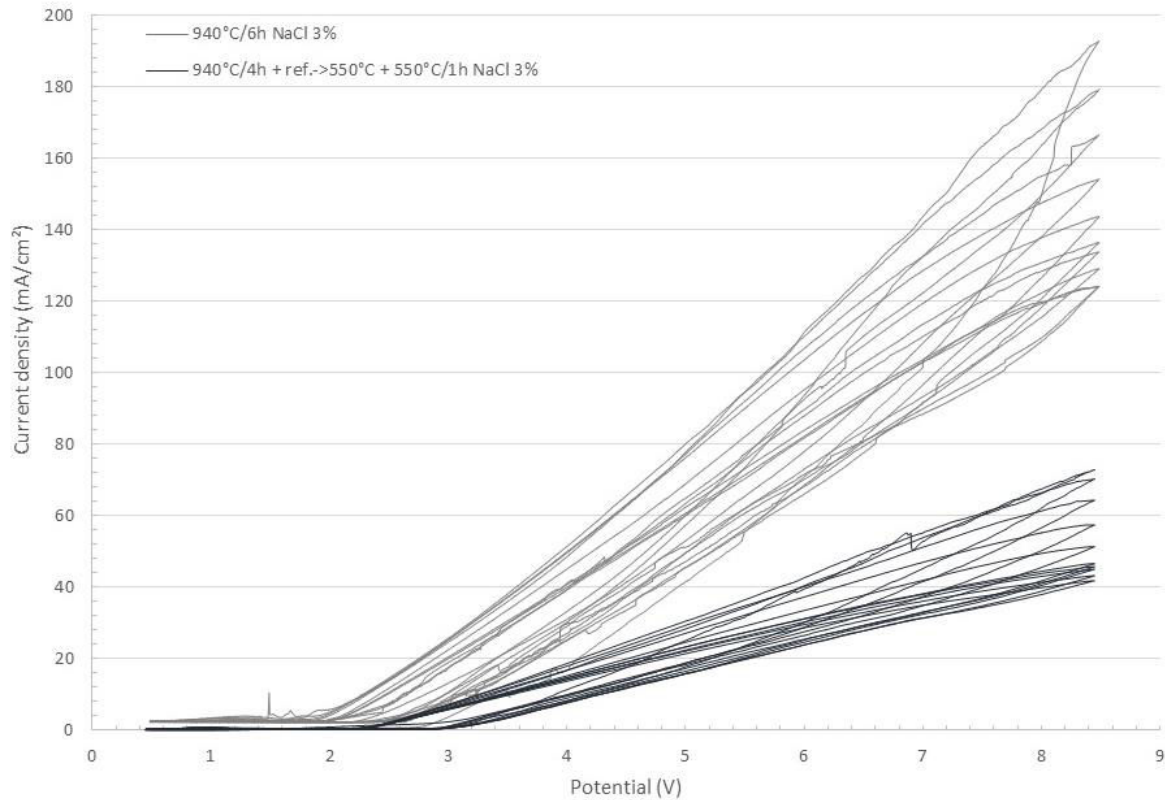


Figure 112. Courbes de voltammétrie cyclique de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré obtenues dans l'électrolyte NaCl 3%.

| Densités de courant maximales | Cycle 1 (mA/cm ²) | Cycle 10 (mA/cm ²) | Différence entre les cycles 1 et 10 (mA/cm ²) |
|--|-------------------------------|--------------------------------|---|
| Ti-555 | NaCl 3% | | |
| {940°C/6h} sous N ₂ | 192 | 124 | 68 |
| {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N ₂ | 70 | 42 | 28 |

Tableau 51. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans NaCl 3%.

5.1.3 Observation de la surface après essais

A l'issue des mesures précédentes de potentiel libre et de voltammétrie cyclique, les surfaces nitrurées ont été observées au microscope optique à divers grossissements. Certaines de ces images sont visibles dans le tableau 52.

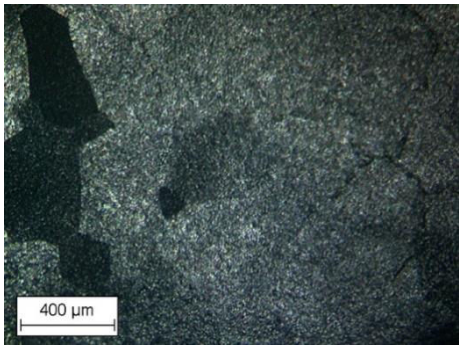
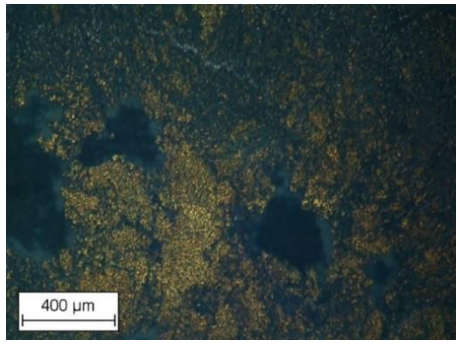
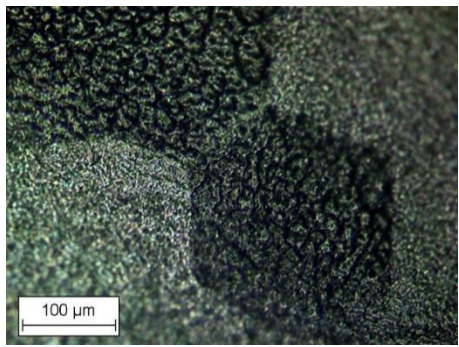
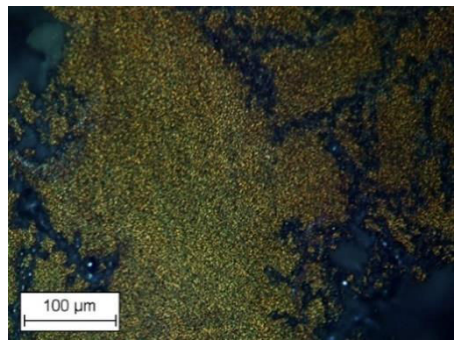
| Grossissement | {940°C/6h} sous N ₂ | {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N ₂ |
|---------------|--|---|
| X5 |  |  |
| X20 |  |  |

Tableau 52. Observation au microscope optique de la surface de l'alliage de titane TIMETAL 555 nitruré sous azote avec deux traitements thermochimiques différents après 1h de mesure de potentiel libre puis 10 cycles de mesure en voltammétrie.

L'alliage de titane Ti-5553 nitruré à 940°C/6h a été attaqué. La couche de nitrure disparaît localement, le matériau de base devient alors exposé à l'électrolyte. La couleur de cet alliage ainsi nitruré a changé en apparaissant plus sombre, ceci peut être lié à une baisse du pourcentage d'azote couplée à une augmentation du pourcentage d'oxygène [*Mohan*, 2013B]. Par manque de temps, des analyses de composition chimique EDS au microscope électronique à balayage n'ont pas pu être faites. Cependant, cela aurait permis de confirmer cette hypothèse. L'électrolyte NaCl 3% détruit la couche de nitruration jusqu'à mettre à nu le métal de base, lui-même alors confronté à l'électrolyte. Ainsi, l'alliage Ti-5553 nitruré à 940°C/6h a une bonne résistance à la corrosion de l'électrolyte grâce à la couche de passivation interne TiO₂ de l'alliage de titane.

Le traitement de nitruration effectué a été fait dans le domaine de phase β à 940°C. La phase β semble ainsi bien résister à la corrosion.

Sur ces micrographies obtenues pour l'alliage Ti-5553 nitruré à {940°C/4h+ refroidissement à 550°C+550°C/1h} sous N₂, les zones noires représentent le métal de base, la couche de nitruration a été détruite localement. En jaune, il s'agit du nitrure de titane (TiN) encore présent car non dissous dans l'électrolyte. Le traitement de nitruration a été effectué dans le domaine de phase β puis en-dessous de la température de transus β provoquant ainsi la

formation de phase α . La présence de phase α améliore la résistance à la corrosion saline (NaCl 3%) de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré.

Les résultats montrent que le traitement thermochimique de nitruration dans le domaine de phase β (940°C/6h sous N_2) est moins résistant à la corrosion dans NaCl 3% que celui effectué dans les deux domaines (940°C/4h suivi d'un refroidissement jusqu'à 550°C puis de 550°C/1h).

De la même façon qu'au chapitre IV, les mesures ont été ensuite affinées en augmentant le temps de mesure de potentiel libre et en réduisant le maximum de potentiel appliqué lors de la mesure de voltammétrie cyclique. Ceci fait l'objet de la partie 5.2 qui suit.

5.2 Mesures de potentiel libre et de voltammétrie cyclique (potentiel appliqué jusqu'à 1,4V)

5.2.1 Mesure de potentiel libre

Les mesures de potentiel libre de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré ont été faites sur une durée de 49 heures dans les électrolytes NaCl 3% et eau de mer. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 113. L'interprétation d'une courbe de potentiel libre a été faite au chapitre IV. Le tableau 53 indique les valeurs de potentiel obtenues à la fin des mesures.

Dans la solution de chlorure de sodium, les alliages de titane nitrurés ont des valeurs de potentiel libre proches, inférieures à -600mV, au bout de 49 heures d'essai. Le potentiel le plus élevé dans cet électrolyte correspond à l'alliage nitruré avec le traitement de nitruration à 940°C/6h sous azote (-631,5mV).

Dans l'eau de mer, la différence de potentiel entre les deux traitements de nitruration gazeuse est importante (écart supérieur à 730mV). Le traitement de nitruration {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four} N_2 confère à l'alliage Ti-5553 la plus haute valeur de potentiel libre (71mV).

Ainsi, le traitement de nitruration N_2 confère à l'alliage de titane Ti-5553 un meilleur comportement en corrosion marine que le traitement de nitruration N_1 effectué sur ce même alliage de titane.

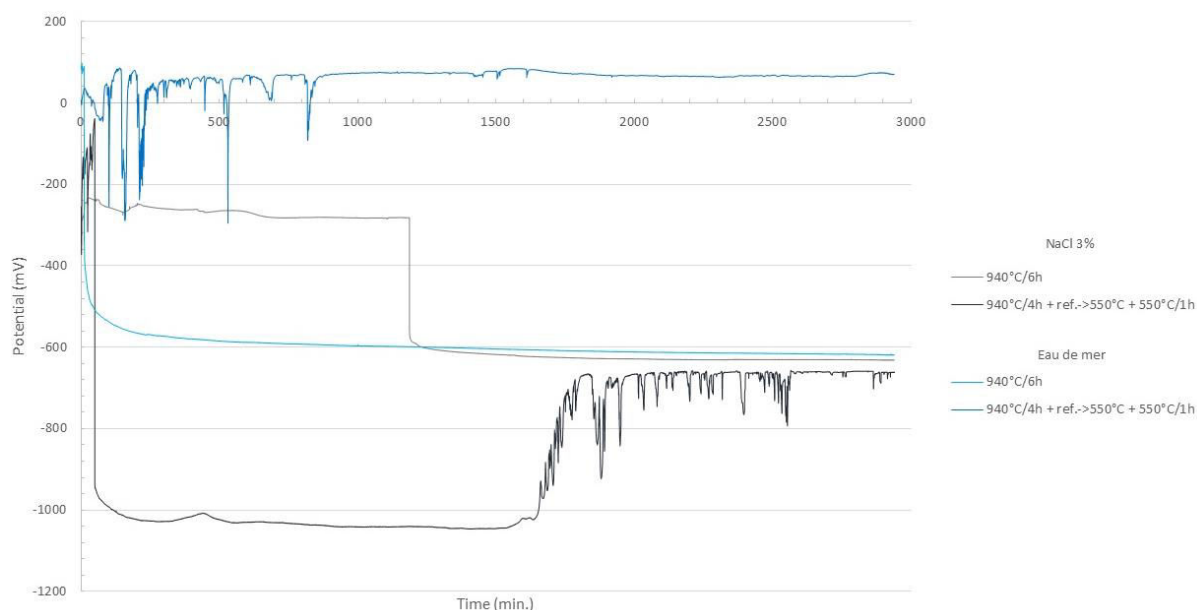


Figure 113. Mesures de potentiel libre de l'alliage Ti-5553 nitruré N1 et N2 dans les solutions NaCl 3% et eau de mer naturelle.

| Electrolyte | 940°C/6h | 940°C/4h + ref.->550°C + 550°C/1h |
|-----------------------------|----------|-----------------------------------|
| NaCl 3% | -632 mV | -662 mV |
| Eau de mer naturelle | -619 mV | 71 mV |

Tableau 53. Potentiels libres de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 et N2 dans les solutions NaCl 3% et eau de mer naturelle.

5.2.2 Mesure de voltammétrie cyclique

Cette mesure de voltammétrie cyclique est constituée de dix cycles effectués à une vitesse de balayage de 1mV/s. La mesure commence dans la direction cathodique puis change de direction en allant dans le sens anodique. Les courbes obtenues pour l'alliage de titane Ti-5553 nitruré N1 et N2 apparaissent sur les figures 114 et 115.

Sur la figure 114, une forte densité de courant existe pour l'alliage Ti-5553 nitruré sous azote à 940°C/6h quel que soit l'électrolyte. Cela montre la présence de réactions d'oxydo-réduction entre l'alliage nitruré et la solution.

L'alliage traité à {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four}N₂ montre une densité de courant maximale plus faible que l'alliage traité à 940°C/6h dans la solution NaCl 3%. Sa densité de courant est encore plus faible lorsqu'il est plongé dans l'eau de mer naturelle, observable sur la figure 115. Des oxydes se sont formés entre -150mV et -200mV, ils se sont ensuite rapidement réduits puisqu'il y a ensuite une diminution de la densité de courant. Le tableau 54 fait ressortir les densités de courant maximales obtenues durant les premier et dernier cycles ainsi que la différence de densité de courant calculée entre les cycles 1 et 10 dans les deux électrolytes.

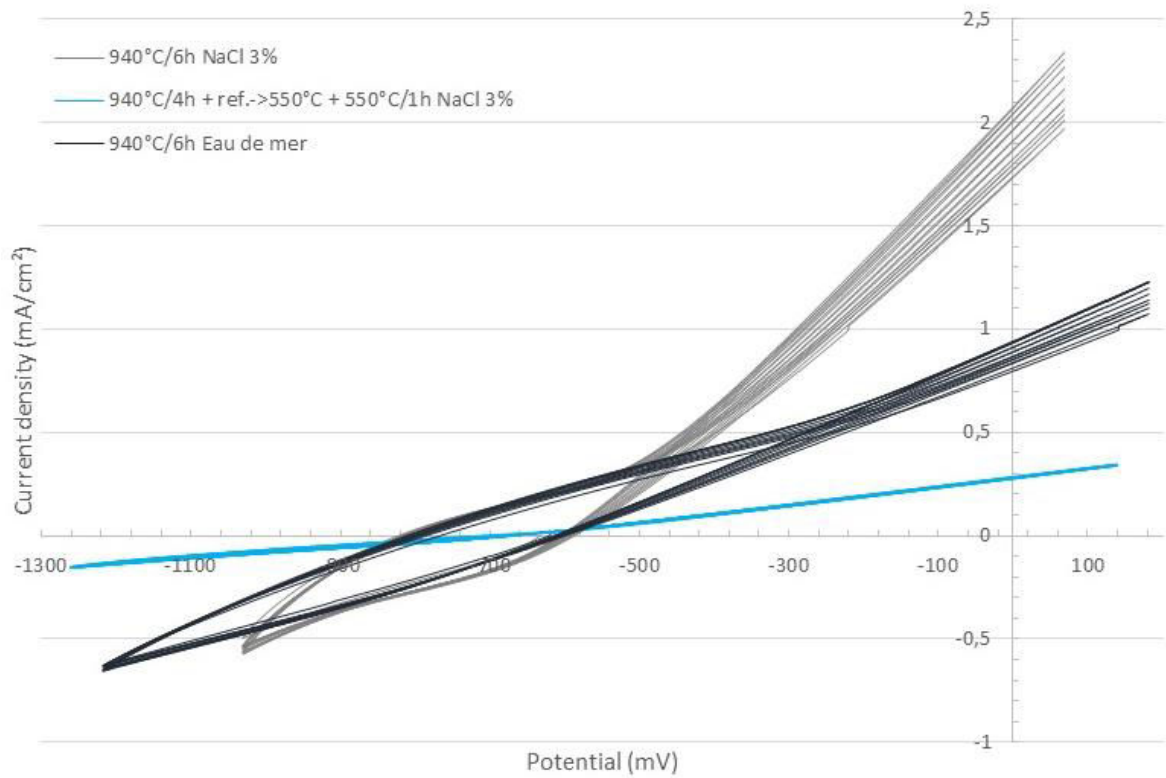


Figure 114. Mesures de voltammétrie cyclique des alliages de titane nitrurés dans NaCl 3% et l'eau de mer. Densité de courant en mA/cm².

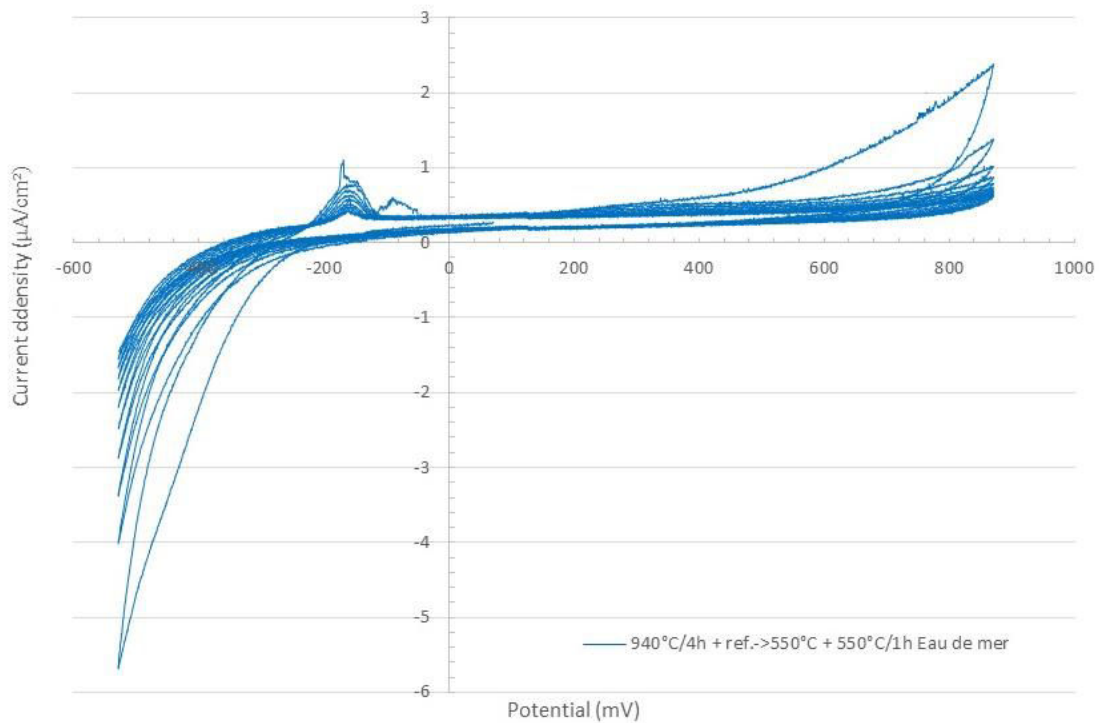


Figure 115. Mesures de voltammétrie cyclique de l'alliage de titane nitruré à {940°C/4h + refroidissement jusqu'à 550°C + 550°C/1h + refroidissement four}N₂ dans l'eau de mer. Densité de courant en μA/cm².

| Densités de courant maximales | Cycle 1 (mA/cm ²) | Cycle 10 (mA/cm ²) | Différence entre les cycles 1 et 10 (mA/cm ²) | Potentiel maximal appliqué (mV) |
|--|----------------------------------|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| NaCl 3% | | | | |
| {940°C/6h} sous N ₂ | 2,33 | 1,99 | 0,34 | 67 |
| {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N ₂ | 0,34 | 0,34 | 0 | 138 |
| Eau de mer naturelle | | | | |
| {940°C/6h} sous N ₂ | 1,23 | 1,14 | 0,09 | 180 |
| {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N ₂ | $2,32 \times 10^{-3}$ | $0,6 \times 10^{-3}$ | $1,72 \times 10^{-3}$ | 870 |

Tableau 54. Densités de courant maximales obtenues pour les cycles 1 et 10 au potentiel maximal appliqué dans les deux électrolytes.

Une différence de densité de courant nulle entre les cycles 1 et 10 est représentative de l'alliage dans son état d'équilibre dans la solution. C'est le cas pour le traitement de nitruration à 940°C/6h dans l'eau de mer.

Compte-tenu des valeurs de densité de courant présentes dans le tableau 54, le traitement de nitruration {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N₂ de l'alliage Ti-5553 possède la plus faible densité de courant dans l'eau de mer, de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, ce qui fait de lui le traitement thermochimique qui résiste le mieux à la corrosion marine.

Synthèse et conclusion

L'alliage Ti-5553 a été nitruré sous azote avec deux traitements thermochimiques différents, l'un à {940°C/6h} et l'autre à {940°C/4h+ refroidissement à 550°C+550°C/1h}.

Ces traitements conduisent à une épaisseur de couche de nitrures semblable avoisinant 2 μm . Le traitement à {940°C/6h} conduit à une rugosité de surface et une dureté de surface plus faibles que le traitement effectué à {940°C/4h+ refroidissement à 550°C+550°C/1h}. Les microstructures révélées montrent la présence d'une couche de nitrures mixte ($\text{Ti}_2\text{N} + \text{TiN}_x$) et d'une zone de diffusion. La couche de nitrures a une dureté de surface élevée, proche de 3000 HV. Une augmentation de la dureté de surface implique une haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. La zone de diffusion permet d'améliorer la résistance en fatigue de l'alliage de titane traité.

L'étude en corrosion galvanique a permis de montrer que l'alliage de titane Ti-5553 nitruré augmente ou diminue les valeurs de d. d. p. entre cet alliage nitruré et les autres matériaux métalliques servant à l'étude selon l'électrolyte employé.

De même qu'au chapitre IV, il a été constaté que les alliages de titane Ti-5553 nitrurés ne sont pas compatibles avec les alliages d'aluminium de la série 6000 quel que soit l'électrolyte employé.

Pour une application telle que le winch, l'alliage de titane Ti-5553 nitruré est compatible avec l'acier inoxydable 316L uniquement. Cependant, la différence de potentiel entre ces alliages est supérieure à 150 mV, ainsi des mesures de préventions contre la corrosion galvanique, telles que l'insertion d'un isolant électrique, peuvent être envisagées.

Comme indiqué au chapitre IV, un traitement de surface fait partie des mesures de prévention contre cette forme de corrosion. En milieu salin, le traitement de surface de nitruration gazeuse sur l'alliage de titane Ti-5553 augmente les valeurs de d. d. p. obtenues avec l'acier inoxydable 316L. Ce traitement thermochimique effectué sur cet alliage n'améliore donc pas le comportement de ces alliages mis en contact dans un environnement salin. Pour les autres matériaux métalliques en contact avec l'alliage de titane Ti-5553, la nitruration gazeuse réalisée sur cet alliage de titane a tendance à augmenter la différence de potentiel avec les autres matériaux dans cet environnement.

Bien que le traitement de nitruration gazeuse améliore le comportement mécanique de la surface des alliages de titane, l'augmentation des valeurs de d. d. p. entre l'alliage de titane β -métastable nitruré et certains autres matériaux métalliques utilisés dans cette étude peut limiter son emploi au contact de ces autres alliages dans un environnement salin.

Le traitement de l'alliage Ti-5553 à {940°C/4h+ refroidissement à 550°C+550°C/1h} induit une valeur de potentiel libre la plus élevée lorsqu'il est placé dans l'eau de mer. En

revanche, dans la solution de chlorure de sodium, c'est le traitement à {940°C/6h} qui confère à l'alliage Ti-5553 la valeur de potentiel libre la plus élevée. Les courbes de voltammétrie cyclique ont permis de conclure que l'alliage Ti-5553 nitruré à {940°C/4h+ refroidissement à 550°C+550°C/1h} possède un très bon comportement en corrosion dans les deux électrolytes, et en particulier dans l'eau de mer où la densité de courant est de l'ordre du $\mu\text{A.cm}^2$.

Après les essais de corrosion effectués, la couche de nitrures en surface de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré a été dégradée. Une meilleure résistance au milieu salin est notable pour l'alliage de titane Ti-5553 nitruré à {940°C/4h + ref. → 550°C + 550°C/1h} sous N_2 .

Il serait intéressant de faire des essais mécaniques de traction afin d'en connaître les caractéristiques mécaniques. Des essais au tribomètre devraient être faits également de façon à connaître les coefficients de frottement de l'alliage Ti-5553 nitruré. Idéalement, il serait utile de faire des essais en tribocorrosion de façon à connaître le comportement en frottement de l'alliage de titane nitruré lorsqu'il est placé dans un électrolyte. Il serait possible également d'envisager l'analyse en frottement d'un alliage de titane nitruré avec un acier inoxydable dans un environnement agressif tel que l'eau de mer.

Cette étude pourrait être complétée par la réalisation et l'analyse d'un traitement thermochimique de nitruration gazeuse effectué sur l'alliage de titane β -métastable Ti-21S. Un traitement thermomécanique peut lui conférer de très bonnes caractéristiques mécaniques. De plus, ne serait-ce que par sa composition chimique, cet alliage possède une très bonne résistance à la corrosion saline. Ceci a fait l'objet des chapitres III et IV.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Conclusion générale

Au cours de cette étude, trois nuances d'alliages de titane β -métastables ont été étudiées en vue d'être employées pour la réalisation de pièces de structures présentes au sein d'un winch innovant. L'application vise en particulier les winches des bateaux de courses. L'étude a commencé par une analyse des matériaux utilisés sur le marché. Pour cela, plusieurs techniques ont été utilisées, de la préparation des échantillons à la caractérisation des matériaux. Il en a été ainsi déduit l'utilisation d'aciers inoxydables, de cupro-aluminium, de laiton au plomb et d'alliages d'aluminium. Afin de se distinguer sur le marché, il a été envisagé l'utilisation de nouveaux matériaux qui se devaient d'être légers, à haute tenue mécanique et haute résistance à la corrosion marine.

Cette thèse s'est ainsi basée sur le choix des alliages de titane puisqu'ils sont environ 45% plus légers que les aciers inoxydables et cupro-aluminums, ils ont également de très bonnes caractéristiques mécaniques et une très bonne résistance à la corrosion. Les alliages de titane choisis sont β -métastables, ils se distinguent des autres alliages de titane par leur haute résistance mécanique, ils ont alors un excellent ratio résistance/densité.

La thèse a débuté avec l'étude de l'alliage de titane TIMETAL LCB (Ti-6,8Mo-4,5Fe-1,5Al). Cet alliage n'étant plus commercialisé, deux autres nuances ont été ajoutées, il s'agit de l'alliage TIMETAL 21S (Ti-15Mo-3Nb-3Al-0.2Si) et de l'alliage TIMETAL 555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe). Ces trois nuances sont des alliages de titane β -métastables dont il a fallu définir un traitement thermomécanique en vue d'obtenir un très bon comportement mécanique. Certains traitements thermomécaniques auraient pu être définis autrement et permettre ainsi l'optimisation des caractéristiques mécaniques de ces alliages de titane. Afin de comparer ces trois nuances d'alliages entre eux, il a été décidé de réaliser les mêmes traitements thermomécaniques. Nous avons voulu connaître également l'influence de la trempe sur l'alliage Ti-5553, alliage de titane récent et innovant. C'est pourquoi cet alliage a fait l'objet d'un traitement thermomécanique supplémentaire, avec un revenu sans trempe.

L'étude expérimentale s'est portée sur l'étude de la microstructure, du comportement mécanique et du comportement en corrosion saline et marine des alliages sélectionnés. Deux états ont été systématiquement analysés pour chaque traitement thermomécanique de chaque alliage de titane, ce sont les microstructures β et $\alpha+\beta$. Cela a permis d'observer l'influence de la présence de la phase α , notamment sur les comportements mécanique et en corrosion des alliages.

La phase β est ductile, la phase α augmente la résistance mécanique et diminue l'allongement. L'alliage Ti-21S à l'état de trempé-revenu et l'alliage Ti-5553 à l'état revenu-non trempé ont montré les meilleures caractéristiques mécaniques au cours de cette étude. En effet, l'alliage Ti-21S atteint plus de 1 400MPa en résistance mécanique avec un allongement de l'ordre de 4%, et l'alliage Ti-5553 dépasse 1 500MPa en résistance mécanique avec un allongement d'environ 3%. Des essais de microduretés Vickers ont été faits. Les alliages Ti-

Conclusion générale

21S trempé-revenu et Ti-5553 revenu-non trempé ont des microduretés Vickers en moyenne qui sont respectivement de 386 HV0.3kg et 442 HV0.3kg. Compte-tenu de ces caractéristiques mécaniques, ces deux nuances d'alliages sont susceptibles d'être sélectionnées pour la fabrication de pièces dans un winch. Les autres états de traitement thermomécanique des alliages ne répondent pas au cahier des charges en termes de caractéristiques mécaniques.

Des mesures de différences de potentiel entre les alliages de titane et d'autres matériaux ont été faites de façon à caractériser le comportement des alliages en corrosion galvanique. Ceci a été fait dans trois électrolytes que sont le chlorure de sodium (NaCl 3%), l'acide nitrique (0,5M HNO₃) et l'hydroxyde de sodium (5M NaOH). Dans chaque électrolyte, les alliages de titane ont une valeur de potentiel plus élevée que celle des alliages d'aluminium. L'influence de la phase α sur le comportement en corrosion bimétallique des alliages de titane étudiés n'a pas pu être démontrée compte-tenu des résultats obtenus. En revanche, l'influence de la trempe sur l'alliage Ti-5553 a clairement été visible lors des mesures de différences de potentiels dans la solution NaCl 3%. Lorsque l'alliage Ti-5553 a subi un revenu sans trempe, celui-ci possède une valeur de potentiel plus élevée que celle des aciers inoxydables et des laiton au plomb. Lorsque cet alliage a subi une trempe suivie d'un revenu, ce n'est pas systématiquement le cas. Ainsi, parmi les matériaux étudiés, l'alliage Ti-5553 à la microstructure biphasée $\alpha+\beta$ n'ayant pas subi de trempe possède le meilleur comportement en corrosion bimétallique dans un environnement salin.

L'étude s'est ensuite orientée vers l'étude de la surface des alliages de titane. Ainsi, le film passif des alliages de titane constitué de dioxydes de titane TiO₂ nous a particulièrement intéressés. Le film passif, assimilé à un semi-conducteur de type n, a été étudié via des mesures électrochimiques, telles que la mesure du potentiel libre et la mesure de voltammétrie cyclique, dans des milieux agressifs que sont le chlorure de sodium (NaCl 3%) et l'eau de mer naturelle.

Le potentiel libre correspond au potentiel que prend le matériau lorsqu'il est plongé dans un électrolyte. Un potentiel élevé est représentatif d'un très bon comportement en corrosion dans l'électrolyte. Ainsi, les différents potentiels libres obtenus lors des mesures ont été comparés afin d'en faire ressortir l'alliage ayant la plus haute valeur de potentiel. L'alliage Ti-5553 à l'état de revenu sans trempe se montre être le matériau ayant une valeur de potentiel la plus intéressante car élevée que ce soit dans l'eau de mer naturelle ou dans la solution de chlorure de sodium à 3%.

L'analyse des courbes de voltammétrie cyclique nous a permis d'observer la formation de la couche de passivation et d'en déduire les vitesses de formation de la couche d'oxyde selon l'alliage et l'électrolyte. Pratiquement tous les alliages ont montré une capacité à former une couche de passivation via une baisse de la valeur en densité de courant anodique. Il en a été déduit que pour une même composition chimique, les alliages de titane ayant une microstructure de type $\alpha+\beta$ ont un film passif qui se forme plus rapidement que les alliages constitués uniquement de phase β .

Conclusion générale

Une problématique supplémentaire a été soulevée au cours de cette thèse. En effet, en surface, les alliages de titane trouvent leurs faiblesses concernant la résistance au frottement, la résistance à l'usure, à l'abrasion et au grippage. Or, les alliages de titane étudiés sont susceptibles d'être utilisés en vue de fabriquer des pièces de structures telles que des roues dentées. Pour contrer cela, un traitement thermochimique de nitruration gazeuse sous azote a été effectué sur un alliage de titane, à la fois récent et peu connu, qui présente de très bonnes caractéristiques mécaniques et en corrosion saline et marine comme nous avons pu le constater dans cette étude ; il s'agit de l'alliage de titane Ti-5553. Deux protocoles de traitement thermochimique ont été définis en lien avec les traitements thermomécaniques déjà effectués au cours de cette thèse.

L'état de surface, la microstructure et le comportement en corrosion marine de l'alliage de titane Ti-5553 nitruré ont été caractérisés dans cette étude.

L'alliage nitruré est constitué d'une couche de nitrures mixte (Ti_2N+TiN_x) très dure en surface, puis d'une zone de diffusion entre cette couche de TiN et le métal de base. Pour les deux traitements thermochimiques réalisés, l'épaisseur de la couche de nitrures avoisine $2\mu m$. La couche de nitrures a une dureté de surface élevée puisqu'elle est d'environ 3000HV. Cette haute dureté de surface est caractéristique d'une haute résistance à l'usure, au frottement, à l'abrasion et au grippage. Quant à la zone de diffusion, celle-ci permet d'améliorer la résistance en fatigue de l'alliage de titane nitruré.

Le comportement en corrosion de l'alliage Ti-5553 nitruré a été évalué de façon similaire aux alliages Ti-LCB, Ti-21S et Ti-5553 non nitruré. Ainsi, des mesures de différences de potentiel ont été faites dans les mêmes électrolytes que pour les alliages non nitrurés et des mesures électrochimiques ont été réalisées de façon à observer le comportement de la couche de nitrures dans les électrolytes saline et marine.

Les mesures de différences de potentiel ont permis d'en déduire, par exemple, que dans un environnement salin, le traitement de nitruration gazeuse induit une différence de potentiel élevée entre l'alliage Ti-5553 nitruré et les autres matériaux métalliques. Ceci limite donc l'emploi de l'alliage Ti-5553 nitruré au contact des autres alliages dans un environnement salin.

Afin de compléter les essais de corrosion, des mesures électrochimiques ont été faites. La mesure de voltammétrie cyclique a permis d'évaluer la tenue en corrosion saline et marine de la couche de nitruration.

Le traitement de l'alliage Ti-5553 à $\{940^\circ C/4h + \text{refroidissement à } 550^\circ C + 550^\circ C/1h\}$ induit une valeur de potentiel libre la plus élevée lorsqu'il est placé dans l'eau de mer. En revanche, dans la solution de chlorure de sodium, c'est le traitement à $\{940^\circ C/6h\}$ qui domine en terme de potentiel libre. Les courbes de voltammétrie cyclique ont permis de conclure que l'alliage Ti-5553 nitruré à $\{940^\circ C/4h + \text{refroidissement à } 550^\circ C + 550^\circ C/1h\}$ possède un très bon comportement en corrosion dans les deux électrolytes, et en particulier dans l'eau de mer où la densité de courant est de l'ordre du $\mu A.cm^2$.

Perspectives

Les résultats obtenus au cours de cette thèse conduisent à divers axes de propositions de recherche.

- (i) La caractérisation mécanique peut être approfondie par des essais de tribométrie qui permettraient de connaître le coefficient de frottement des alliages de titane selon le traitement thermomécanique employé et selon le traitement de surface effectué. De plus, des essais de traction uniaxiale devraient être effectués sur l'alliage Ti-5553 nitruré afin d'en connaître les caractéristiques mécaniques. Il serait intéressant également par exemple d'évaluer la résistance à la propagation de fissures et la tenue en fatigue des alliages de titane traités avec un traitement thermomécanique et avec un traitement thermochimique tel que la nitruration gazeuse sous azote.
- (ii) Des analyses de texture permettraient de connaître les orientations cristallographiques des grains de chaque alliage de titane étudié. Le mode EBSD du MEB peut également être employé, ce qui permet d'obtenir des cartographies d'orientation cristallographique des grains des matériaux.
- (iii) La préparation des échantillons avant essais de corrosion a été faite avec une polisseuse automatique. Toutefois, afin d'avoir un état de surface aux rugosités similaires, un polissage électrolytique peut être envisagé et permettrait de valider la répétabilité des résultats obtenus.
- (iv) L'étude en corrosion bimétallique peut être faite de manière plus fine par l'expérimentation dite d'Evans. Cette analyse détermine le courant de corrosion, et donc la vitesse de corrosion, obtenu au potentiel mixte du couple bimétallique en solution. Le courant de corrosion et le potentiel mixte sont mesurés par cette expérimentation et tiennent compte des surfaces des matériaux.
- (v) Afin d'affiner les résultats obtenus lors des mesures électrochimiques dans l'eau de mer naturelle, il serait plus minutieux d'utiliser une eau de mer artificielle dont on connaît la composition exacte. Il serait également envisageable de faire ces essais dans des solutions ne contenant qu'un élément de la composition chimique globale choisie pour l'électrolyte artificiel afin de voir précisément l'influence des différents ions, qui constituent une eau de mer, sur les alliages de titane.
- (vi) Les mesures de potentiels libres devraient être faites sur des durées beaucoup plus longues que 49 heures afin d'observer le comportement des alliages de titane sur la durée. Certaines mesures de potentiel libre ont été faites pendant 720 heures sur des aciers inoxydables et du titane commercialement pur lorsqu'ils sont placés dans l'eau de mer dans le golfe Arabo-Persique [Al Odwani, 1998]. D'autres ont été menées pendant 60 jours [Little, 2008]. Ces études montrent que le potentiel libre d'un alliage de titane évolue au cours du temps. Ainsi, observer le sens d'évolution

du potentiel libre sur le long terme dans un environnement salin ou marin serait intéressant à regarder.

- (vii) Les mesures de voltammétrie cyclique devraient être analysées en profondeur en déterminant par exemple les paramètres de Tafel à chaque cycle, de façon à observer un éventuel changement des paramètres tels que les coefficients de Tafel, le courant de corrosion et le potentiel de corrosion. Ces paramètres conduisent à la détermination de la résistance de polarisation des alliages de titane. La vitesse de balayage utilisée influe également sur les courbes obtenues. Par ailleurs, il serait intéressant de déterminer les oxydes formés au cours des cycles. Des analyses de composition chimique, de la diffraction des rayons X, de la micro-spectroscopie Raman, de la spectroscopie de photoélectrons X permettraient par exemple d'observer la formation des oxydes et d'en déterminer la nature.
- (viii) Des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique permettraient d'établir une modélisation du comportement électrochimique du film passif des alliages de titane. Ceci permettrait alors de maîtriser le comportement des alliages de titane β -métastables lorsqu'ils sont placés dans un électrolyte. Pour cela, un logiciel de simulation en électrochimie est nécessaire non seulement pour déterminer le circuit équivalent approprié mais également pour déterminer les paramètres de ces circuits équivalents tels que la capacité de la double-couche par exemple. Un objectif serait alors d'observer l'influence de la microstructure sur le comportement électrochimique des alliages de titane.
- (ix) Après essais de corrosion, une analyse de la couche de passivation obtenue peut être faite au microscope électronique de transmission. Pour un même programme d'essais, il serait alors possible d'observer la qualité de la couche de passivation formée et d'estimer son épaisseur.
- (x) Afin de coupler les mesures de corrosion à des mesures en tribologie, des études en tribocorrosion peuvent être envisagées. Une connaissance approfondie existerait alors à propos de l'utilisation des alliages de titane pour des engrenages placés dans un environnement marin.

L'ensemble des mesures effectuées au cours de cette thèse peuvent être réalisées sur l'ensemble des alliages de titane ayant de multiples microstructures possibles et par conséquent des caractéristiques mécaniques diverses. Tout dépend de ce que vous cherchez et de votre application s'il y en a. Peu d'études existent sur les alliages de titane étudiés au cours de cette thèse notamment en corrosion électrochimique dans un environnement marin. Des mesures complémentaires pourraient être faites en milieu désaéré, avec une électrode de travail tournante...

Lexique des abréviations employées

A(%) : Allongement en %
AFM : Atomic Force Microscope
C.M.E.B.A. : Centre de Microscopie Electronique à Balayage et microAnalyse
d. d. p. : différence de potentiel
DRX : Diffraction des Rayons X
E: Module d'Young
EBSD: Electron Backscattered Diffraction
EDS: Electron Dispersive Spectroscopy
EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy
LCB: Low Cost Beta
MEB: Microscope Electronique à Balayage
MET: Microscope Electronique en Transmission
OCP: Open Circuit Potential
pH : potentiel Hydrogène
PH : Precipitation Hardening
R.T. : Recristallisé-Trempé
R.N.T. : Revenu-Non Trempé
Re_{0.2%}: Limite d'élasticité à 0.2%
Rm: Résistance mécanique
SEI: Secondary Electron Imaging
T.R.: Trempé-Revenu
Ti-LCB: TIMETAL LOW COST BETA, Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al
Ti-21S : TIMETAL 21S, Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si
Ti-5553 : TIMETAL 555, Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr.
Ti-LCB: TIMETAL LOW COST BETA, Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al
TTM: Traitement ThermoMécanique
UNS : Unified Numbering System

BIBLIOGRAPHIE

A

Abdel-Hady Gepreel M., *Texturing Tendency in β -Type Ti-Alloys, Recent Developments in the Study of Recrystallization*, Prof. Peter Wilson (Ed.), 2013.

Al Odwani A., Al-Tabtabaei M., Abdel-Nabi A., *Performance of high chromium stainless steels and titanium alloys in Arabian Gulf seawater*, Desalination, volume 120, Issues 1-2, p. 73-81, 1998.

Ameer M. A., Fekry A. M., Shanab S. M., *Electrochemical behavior of titanium alloy in 3,5 % NaCl containing natural product substances*, International Journal of electrochemical science, volume 6, p. 1572-1585, 2011.

Aroyo J.-P., *Modélisation d'une interface metal-oxyde-électrolyte*, projet de fin d'étude en ingénierie, Université Cheikh Anta Diop Ecole Polytechnique de Thies, 1993.

Arrazola P.-J., Garay A., Iriarte L.-M., Armendia M., Marya S., Le Maître F., *Machinability of titanium alloys (Ti6Al4V and Ti555.3)*, Journal of Materials Processing Technology, Volume 209, p. 2223-2230, 2009.

Atapour M., Pilchak A., Frankel G.S., Williams J.C., Fathi M.H. and Shamanian M., *Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V with Different Thermomechanical Treatments and Microstructures*, Corrosion Science Section, Vol. 66, No. 6, p. 065004-1 à p.065004-9, june 2010.

Azimzadeh S., Rack H. J., *Phase transformations in Ti-6.8Mo-4.5Fe-1.5Al*, Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science, Volume 29, Issue 10, p. 2455-2467, 1998.

B

Banerjee S., Tewari R., Dey G. K., *Omega phase transformation – morphologies and mechanisms*, International Journal of Materials Research (formerly Z. Metallkd.), 97, 7, 2006.

Barsoukov E., Ross Macdonald J., *Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications*, Wiley-Interscience, Second Edition, 2005.

Béranger G., Mazille H., *Revêtements et traitements de surface. Approche technologique*, Techniques de l'ingénieur, m1426, 2005.

Besse M., *Elaboration et caractérisation d'alliages à base de titane de type Gum Metals en vue d'adapter leurs propriétés superélastiques aux applications biomédicales*, PhD Thesis, INSA Rennes, France, 2010.

Blondeau G., Froelicher M., Froment M., Hugot-Le-Goff A., *Structure and growth of anodic oxide films on titanium and TA6V alloy*, Journal of the less-common metals, 56, p. 215-222, 1977.

Braham Bouchnak T., *Etude du comportement en sollicitations extrêmes et de l'usinabilité d'un nouvel alliage de titane aéronautique : le Ti555-3*, PhD Thesis, ParisTech, 2010.

Brewer W. D., Bird R. K., Wallace T. A., *Titanium alloys and processing for high speed aircraft*, Materials Science and Engineering A243, p. 299-304, 1998.

Burgers W.G., *The process of transition of the cubic body-centered modification into the hexagonal close-packed modification of zirconium*, Metallwirtschaft (D), 13, 1934, p.785 et Physica (NL), 1, p.561, 1934.

C

Capela M. V., Acciari H. A., Capela J. M. V., Carvalho T. M., Melin M. C. S., *Repeatability of corrosion parameters for titanium-molybdenum alloys in 0.9% NaCl solution*, Journal of alloys and compounds, 465, p. 479-483, 2008.

Castro-Martins S. de, Tuel A., Ben Taârit Y., *Cyclic voltammetric characterization of titanium silicalite TS-1*, Zeolite, Vol 14, 1994.

Chelariu R., Bolat G., Izquierdo J., Mareci D., Gordin D. M., Gloriant T., Souto R. M., *Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution*, Electrochimica Acta, volume 137, p. 280-289, 2014.

Christian F., *Fragilité intergranulaire de l'acier 17-4 PH en cours de vieillissement*, PhD thesis, Université de Nantes, 2001.

Combres Y., *Métallurgie et recyclage du titane et de ses alliages*, Techniques de l'ingénieur, m2355, 1997.

Combres Y., *Propriétés du titane et de ses alliages*, Techniques de l'Ingénieur, m557, 1999.

Combres Y., *Traitements thermiques des alliages de titane*, Techniques de l'Ingénieur, m1335, 2013.

Contrepois Q., Carton M., Lecomte-Beckers J., *Characterization of the β phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr at slow heating rates*, Open Journal of Metal, Volume 1, p. 1-11, 2011.

Contreras G., Fassina P., Fumagalli G., Goidanich S., Lazzari L., Mazzola E., *A study on metastability phenomena of passive films for corrosion resistant alloys*, *Electrochimica Acta*, 52, p. 7577-7584, 2007.

Creus J., Sabot R., Refait P., *Corrosion et protection des métaux en milieu marin*, *Techniques de l'ingénieur*, cor 620, 2013.

D

Davis R., Flower H. M., West D. R. F., *Martensitic transformations in Ti-Mo alloys*, *Journal of materials science*, 14, p.712-722, 1979.

Davison R. M., Laurin T. R., Redmond J. D., Watanabe H., Semchyshen M., *A review of worldwide developments in stainless steels*, *Materials & Design*, Volume 7, no. 3, 1986.

Dehghan-Manshadi A., Dippenaar R. J., *Development of α -phase morphologies during low temperature isothermal heat treatment of a Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr alloy*, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 528, p. 1833-1839, 2011.

Diamanti M. V., Pedferri M. P., *Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation*, *Corrosion science*, Volume 49, p. 939-948, 2007.

Duval T., *Analyse multi-échelles des relations microstructure/propriétés mécaniques sous sollicitation monotone et cyclique des alliages de titane β -métastables*, PhD Thesis, ENSMA, 2013.

Dupeux M., *Aide-mémoire Science des matériaux*, collection DUNOD, 3^{ème} édition, 2013.

E

Esnouf C., *Caractérisation microstructurale des matériaux - Analyse par les rayonnements X et électronique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Edition Metis Lyon Tech, 2011.

F

Fanning J., Zeng L., Nyakana S., Haylock L., *Properties and microstructures of Ti-555 (Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.6Fe) for fasteners*, *Journal of Materials Engineering and Performance*, Volume 14, Issue 6, pp. 788-791, 2005.

Fizanne C., *Evaluation par nanoindentation des propriétés mécaniques locales d'alliages de titane superélastiques et à mémoire de forme*, PhD thesis, INSA Rennes, France, 2014.

Flower H. M., West D. R. F., Henry S. D., *The $\beta \rightleftharpoons \alpha$ transformation in dilute Ti-Mo alloys*, Journal of materials science, 9, p. 57-64, 1974.

Frêne J., Zaïdi H., *Introduction à la tribologie*, Techniques de l'ingénieur, TRI100, 2011.

G

Gnedenkov S. V., Sinebryukhov S. L., Egorkin V. S., Mashtalyar D. V., Alpysbaeva D. A., Boinovich L. B., *Wetting and electrochemical properties of hydrophobic and superhydrophobic coatings on titanium*, Colloids and surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 383, p. 61-66, 2011.

Gokul Lakshmi S., Arivuoli D., Ganguli B., *Surface modification and characterisation of Ti-Al-V alloys*, Materials Chemistry and Physics, volume 76, p. 187-190, 2002.

Golden P. J., Hutson A., Sundaram V., Arps J. H., *Effect of surface treatments on fretting fatigue of Ti-6Al-4V*, International Journal of Fatigue, Volume 29, p. 1302-1310, 2007.

Gros N., Camões M. F., Oliveira C., Silva M. C. R., *Ionic composition of seawaters and derived saline solutions determined by ion chromatography and its relation to other water quality parameters*, Journal of chromatography A, 1210, p. 92-98, 2008.

Gundel D. B., Wawner F. E., *The influence of defects on the response of titanium/SiC fiber composites to thermal exposure*, Composites Engineering, Volume 4, No. 1, p. 47-65, 1994.

H

Habazaki H., Uozumi M., Konno H., Nagata S., Shimizu K., *Formation of barrier-type amorphous anodic films on Ti-Mo alloys*, Surface and coatings technology, 169-170, 151-154, 2003.

Ho W.F., Ju C.P., Chern Lin J.H., *Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys*, Biomaterials 20, p. 2115-2122, 1999.

I

Ishii M., Kaneko M., Oda T., *Titanium and its alloys as key materials for corrosion protection engineering*, Nippon Steel Technical Report No. 87, January 2003.

Ivasishin O. M., Markovsky P. E., Matviychuk Yu. V., Semiatin S. L., *Precipitation and recrystallization behavior of beta titanium alloys during continuous heat treatment*, Metallurgical and materials transactions A, 150 – volume 34A, 2003.

Ivasishin O. M., Markovsky P. E., Semiatin S. L., Ward C. H., *Aging response of coarse- and fine-grained β titanium alloys*, Material Sciences and Engineering: A, Volume 405, p. 196-305, 2005.

Ivasishin O. M., Markovsky P. E., Matviychuk Yu. V., Semiatin S. L., Ward C. H., Fox S., *A comparative study of the mechanical properties of high-strength β -titanium alloys*, Journal of alloys and compounds, Volume 457, p. 296-309, 2008.

J

Jones N. G., Dashwood R. J., Dye D., Jackson M., *Thermomechanical processing of Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr*, Materials Science and Engineering A490, p. 369-377, 2008.

Jones N. G., Dashwood R. J., Jackson M., Dye D., *β phase decomposition in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr*, Acta Materialia 57, p. 3830-3839, 2009A.

Jones N. G., Dashwood R. J., Dye D., Jackson M., *Development of Chevron-shaped α precipitates in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr*, Scripta Materialia, Volume 60, p. 571-573, 2009B.

K

Karlik M., Jouffrey B., *Etude des métaux par microscopie électronique en transmission (MET) - Microscope, échantillons et diffraction*, Techniques de l'ingénieur, M4134, 2008.

Karthega M., Raman V., Rajendran N., *Influence of potential on the electrochemical behavior of β titanium alloys in Hank's solution*, Acta Biomaterialia, volume 3, p. 1019 – 1023, 2007.

Kim H.-S., Kim W.-Y., Lim S.-H., *Microstructure and elastic modulus of Ti-Nb-Si ternary alloys for biomedical applications*, Scripta Materialia, 54, p. 887-891, 2006.

Kim H.-S., Lim S.-H., Yeo I.-D., Kim W.-Y., *Stress-induced martensitic transformation of metastable β -metastable titanium alloy*, Materials Science and Engineering A, 449-451, p. 322-325, 2007.

Koizumi T., Nakayama T., *Structure of oxide films formed on Ti in boiling dilute H_2SO_4 and HCl* , Corrosion science, Volume 8, p.195 -196, 1968.

L

Landolt D., *Corrosion et chimie de surfaces des métaux*, Traité des matériaux, 12, Edition Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2003.

Leyens C., Peters M., *Titanium and Titanium Alloys-Fundamentals and Applications*, 2008.

Little B. J., Lee J. S., Ray R. I., *The influence of marine biofilms on corrosion: A concise review*, *Electrochimica Acta*, volume 54, p. 2-7, 2008.

Liu T., Yin Y., Chen S., Chang X., Cheng S., *Super-hydrophobic surfaces improve corrosion resistance of copper in seawater*, *Electrochimica Acta*, 52, p. 3709-3713, 2007.

Luiz de Assis S., Wolyneć S., Costa I., *Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques*, *Electrochimica Acta*, volume 51, p. 1815-1519, 2006.

Lütjering G., *Influence of processing on microstructure and mechanical properties of ($\alpha+\beta$) Titanium Alloys*, *Materials Sciences and Engineering: A*, Volume 243, p. 32-45, 1998A.

Lutjering G., Williams J. C., Gysler A., *Microstructure and mechanical properties of titanium alloys*, J.C.M. Li (Ed.), *Microstructure and properties of materials*, World Scientific, Singapore, pp. 1-77, 1998B.

M

Malinov S., Sha W., Markovsky P., *Experimental study and computer modelling of the $\beta = > \alpha + \beta$ phase transformation in $\beta 21s$ alloy at isothermal conditions*, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 348, p. 110-118, 2003.

Malinov S., Zhecheva A., Sha W., *Nitriding of titanium and aluminium alloys – Relation between the microstructure and properties of commercial titanium alloys and the parameters of gas nitriding*, *Metal Science and Heat Treatment*, Volume 46, Nos. 7-8, 2004.

Millet Y., *Corrosion du titane et de ses alliages*, *Techniques de l'ingénieur*, cor320, 2012.

Millero F. J., Feistel R., Wright D. G., McDougall T. J., *The composition of standard seawater and the definition of the reference-composition salinity scale*, *Deep-sea research I*, 55, p. 50-72, 2008.

Mohamed A. M. A., Abdullah A. M., Younan N. A., *Corrosion behavior of superhydrophobic surfaces: A review*, *Arabian journal of chemistry*, 2014.

Mohan L., Anandan C., William Grips V. K., *Corrosion behavior of titanium alloy Beta-21S coated with diamond like carbon in Hank's solution*, *Applied surface science*, volume 258, p.6331-6340, 2012.

Mohan L., Anandan C., *Effect of gas composition on corrosion behavior and growth of apatite on plasma nitrided titanium alloy Beta-21S*, *Applied Surface Science*, volume 268, p. 288-296, 2013A.

Mohan L., Anandan C., William Grips V. K., *Investigation of electrochemical behavior of nitrogen implanted Ti-15Mo-3Nb-3Al alloy in Hank's solution*, Journal of materials science, Mat. Med., volume 24, p.623-633, 2013B.

Montes De Oca-Valero J. –A., *Elaboration du carbure et du nitrure de titane par des procédés chimiques et physiques en phase vapeur : caractérisation de la microstructure*, PhD thesis, Université Bordeaux I, 2002.

N

Nag S., Banerjee R., Srinivasan R., Hwang J. Y., Harper M., Fraser H. L., *ω -assisted nucleation and growth of α precipitates in the Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr-0.5Fe β titanium alloy*, Acta Materialia, Volume 57, p. 2136-2147, 2009.

Newkirk J. B., Geisler A. H., *Crystallographic Aspects of the Beta to Alpha Transformation in Titanium*, Acta Metallurgica, Volume 1, p. 370-371, 373-374, 1953.

O

Ohmori Y., Ogo T., Nakai K., Kobayashi S., *Effects of ω -phase precipitation on $\beta \rightarrow \alpha$, α'' transformations in a metastable β titanium alloy*, Material Sciences and Engineering: A, Volume 312, p. 182-188, 2001.

Oliveira N. T. C., Biaggio S. R., Piazza S., Sunseri C., Di Quarto F., *Photo-electrochemical and impedance investigation of passive layers grown anodically on titanium alloys*, Electrochimica Acta, volume 49, p. 4563-4576, 2004.

Oliveira N. T.C., Aleixo G., Caram R., Guastaldi A. C., *Development of Ti–Mo alloys for biomedical applications: Microstructure and electrochemical characterization*, Materials Science and Engineering A 452–453, p. 727–731, 2007.

Oliveira N. T. C., Guastaldi A. C., *Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial*, Corrosion science 50, p. 938-945, 2008.

Oliveira N.T.C., Guastaldi A. C., *Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications*, Acta Biomaterialiaa, volume 5, p. 399-405, 2009.

Osborne D., Chandra N., Ghonem H., *Interphase behavior of titanium matrix composites at elevated temperature*, Composites: A, Volume 32, p. 545-553, 2001.

Oshida Y., *Bioscience and bioengineering of titanium materials*, Elsevier, First edition, 2007.

P

Pan J., Thierry D., Leygraf C., *Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application*, Electrochemica Acta, volume 41, p. 1143-1153, 1996.

Peláez-Abellán E., Rocha-Sousa L., Müller W.-D., Guastaldi A. C., *Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3V in a simulated physiological solution*, Corrosion science, 49, p. 1645-1655, 2007.

Philibert J., Vignes A., Bréchet Y., Combrade P., *Métallurgie du minéral au matériau*, Dunod, 2^{ème} édition, 2002.

Pionnier D., *Etude de la transformation de phases $\beta \rightarrow \alpha''$ induite sous contrainte dans l'alliage de titane β -CEZ*, PhD Thesis, Université de Metz, 1997.

Pohorelyuk I. M., Fedirko V. M., Tkachuk O. V., Proskurnyak R. V., *Corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy with nitride coatings in Ringer's solution*, Corrosion science, volume 66, p. 392-398, 2013.

Prima F., *Etude métallurgique d'un nouvel alliage de titane β -métastable*, PhD thesis, INSA Rennes, France, 2000.

Prima F., Vernaut P., Texier G., Ansel D., Gloriant T., *Evidence of α nanophase heterogeneous nucleation from ω particles in a β -metastable Ti-based alloy by high-resolution electron microscopy*, Scripta Materialia, Volume 54, p. 645-648, 2006.

R

Ramdé T., Guel B., Bonou L., B. Legma J., *Microstructure et comportement à la corrosion aqueuse d'un laiton artistique du Burkina Faso*, J. Soc. Ouest-Afr. Chim. 032, p. 96-106, 2011.

Ren-bo S., Jian-ying X., Dong-po H., *Characteristics of mechanical properties and microstructure for 316L austenitic stainless steel*, Journal of Iron and Steel Research, International, Volume 18, Issue 11, p. 53-59, 2011.

Revelos W.C., Jones J.W., Dolley E.J., *Thermal Fatigue of a SiC/Ti-15Mo-2.7Nb-3Al-0.2Si Composite*, Metallurgical Transactions: A (26A), p. 1167, 1995.

Robert Y., *Simulation numérique du soudage du TA6V par laser YAG impulsif : caractérisation expérimentale et modélisation des aspects thermomécaniques associées à ce procédé*, PhD thesis, Ecole des Mines de Paris, 2007.

Rosenberger A. H., *Effect of vacuum level on the embrittlement of TIMETAL 21S*, Scripta Materialia, Volume 34, No. 12, p. 1877-1882, 1996.

S

Sassoulas H., *Traitements thermiques des aciers inoxydables*, Techniques de l'ingénieur, m1 155, 1997.

Settefrati A., *Etude expérimentale et modélisation par champ de phase de la formation de α dans les alliages de titane β -métastable*, PhD thesis, Université de Lorraine, 2012.

Sha W., Haji Mat Don M. A., Mohamed A., Wu X., Siliang B., Zhecheva A., *X-ray diffraction, optical microscopy, and microhardness studies of gas nitride titanium alloys and titanium aluminide*, Materials characterization, volume 59, p. 229-240, 2008.

Shyr T-W., Shie J-W., Huang S-J., Yang S-T., Hwang W-S., *Phase transformation of 316L stainless steel from wire to fiber*, Materials Chemistry and Physics, Volume 122, p. 273-277, 2010.

Shoesmith D. W., Noël J. J., *Corrosion of Titanium and its alloys*, Shreir's corrosion, Corrosion and Degradation of Engineering Materials, Volume 3, p. 2042-2052, 2010.

Souto R. M., Alanyali H., Rodriguez-Raposo R., Fernandez-Mérida L., Gonzalez S., *Modification of the corrosion response of steel substrates by ion-nitriding*, International Journal of electrochemical science, volume 8, p. 8530-8543, 2013.

Sun F., Prima F., Gloriant T., *High-strength nanostructured Ti-12Mo alloy from ductile metastable beta state precursor*, Materials science and engineering A 527, p. 4262-4269, 2010.

T

Tal-Gutelmacher E., Eliezer D., *Hydrogen cracking in titanium-based alloys*, Journal of Alloys and Compounds, 404-406, p. 621-625, 2005.

Tamilselvi S., Raman V., Rajendran N., *Corrosion behavior of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta, volume 52, p. 839-846, 2006A.

Tamilselvi S., Rajendran N., *Electrochemical Studies on the stability and Corrosion resistance of Ti-5Al-2Nb-1Ta Alloy for Biomedical Applications*, Trends Biomater.Artif. Organs, volume 20 (1), p. 49-52, 2006B.

Tricot R., *Thermo-mecanical Treatments of Titanium Alloys*, 6th World Conference on Titanium: Proceedings, Cannes, France, Juin 1988.

W

Wain N., Hao X. J., Ravi G. A., Wu X., *The influence of carbon on precipitation of α in Ti-5Al-5Mo-5V-3Cr*, Materials Sciences and Engineering: A, Volume 527, p. 7673-7683, 2010.

Wallace T. A., Clark R. K., Wiedemann K. E., *Oxidation Characteristics of Beta-21S in Air in the Temperature Range 600 to 800°C*, NASA Technical Memorandum 104217, March 1992.

Wang J., Zou H., Li C., Qiu S.-Y., Shen B.-l., *The effect of microstructural evolution on hardening behavior of type 17-4PH stainless steel in long-term aging at 350°C*, Materials Characterization, Volume 57, Issues 4-5, p. 274-280, December 2006.

Weiss I., Semiatin S. L., *Thermomechanical processing of beta titanium alloys; An overview*, Material Sciences and Engineering: A, Volume 243, p. 46-65, 1998.

Y

Yang R., Liu Z., Yang G., Ren W., *Study of the Ti-20 wt. % Mo Composite coating prepared by laser cladding*, procedia engineering, volume 36, p. 355-359, 2012.

Yin Y., Liu T., Chen S., Liu T., Cheng S., *Structure stability and corrosion inhibition of super-hydrophobic film on aluminum in seawater*, Applied surface science, 255, p. 2978-2984, 2008.

Z

Zhang F., Chen S., Dong L., Lei Y., Liu T., Yin Y., *Preparation of superhydrophobic films on titanium as effective corrosion barriers*, Applied surface science, 257, p. 2587-2591, 2011.

Zhecheva A., Sha W., Malinov S., Long A., *Enhancing the microstructure and properties of titanium alloys through nitriding and other surface engineering methods*, Surface & Coatings Technology, Volume 200, p. 2192 - 2207, 2005.

Zhecheva A., Malinov S., Sha W., *Titanium alloys after surface gas nitriding*, Surface & Coatings Technology, volume 201, p. 2467-2474, 2006.

AVIS DU JURY SUR LA REPRODUCTION DE LA THESE SOUTENUE

Titre de la thèse:

Investigation d'alliages à base de titane de types β - métastables pour applications marines : cas d'un winch innovant

Nom Prénom de l'auteur : DUPUIS JENNIFER

Membres du jury :

- Monsieur COUGNON Charles
- Madame RAZAN Florence
- Monsieur FAURE Sylvain
- Monsieur GLORANT Thierry
- Monsieur NAJJAR Denis
- Monsieur PAILLARD Pascal

Président du jury : *P. PAILLARD*

Date de la soutenance : 09 Décembre 2014

Reproduction de la these soutenue

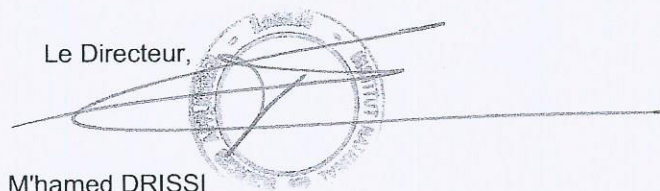
Thèse pouvant être reproduite en l'état

~~Thèse pouvant être reproduite après corrections suggérées~~

Fait à Rennes, le 09 Décembre 2014

Signature du président de jury

Le Directeur,



M'hamed DRISSI

